

Synthese  
und magnetische Resonanzspektroskopie  
deuterierter Aromaten  
und deren Radikationen  
zum Studium der Phenylhyperkonjugation

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde  
des Fachbereichs Chemie  
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

Ulrich Mennenga

aus Hamburg

1976



Digitized by the Internet Archive  
in 2026

[https://archive.org/details/IA41543104\\_0052](https://archive.org/details/IA41543104_0052)





Synthese  
und magnetische Resonanzspektroskopie  
deuterierter Aromaten  
und deren Radikationen  
zum Studium der Phenylhyperkonjugation

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde  
des Fachbereichs Chemie  
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von  
Ulrich Mennenga  
aus Hamburg



Gutachter: Prof.Dr.H.Kurreck  
Prof.Dr.W.Broser

Tag der mündlichen Prüfung: 05. 10. 76  
Tag der Promotion:

Ein Doktor kann wohl ein Narr,  
aber ein Narr kein Doktor sein.

Deutsches Sprichwort

Die Ergebnisse der vorliegenden Dissertation wurden teilweise bereits publiziert:

1. R.Biehl, K.-P.Dinse, K.Möbius, M.Plato, H.Kurreck, U.Mennenga  
Tetrahedron 29, 363 (1973)
2. R.Biehl, K.Hinrichs, H.Kurreck, W.Lubitz, U.Mennenga, K.Roth  
Manuskript eingesandt (August 1976)

## Inhaltsverzeichnis

## Seite

|        |                                                                     |    |
|--------|---------------------------------------------------------------------|----|
| 1.     | Einleitung                                                          | 5  |
| 2.     | Problemstellung                                                     | 7  |
| 3.     | Allgemeiner Teil                                                    | 9  |
| 3.1.   | Molekül-Orbital-Modelle                                             | 9  |
| 3.1.1. | HMO für $\pi$ -Elektronen                                           | 9  |
| 3.1.2. | Verfeinerte MO-Modelle                                              | 11 |
| 3.2.   | EPR- und ENDOR-Spektroskopie                                        | 14 |
| 3.2.1. | EPR                                                                 | 14 |
| 3.2.2. | ENDOR                                                               | 19 |
| 3.2.3. | EPR und ENDOR an deuterierten Verbindungen                          | 20 |
| 3.3.   | Deuterierung aromatischer Verbindungen                              | 22 |
| 4.     | Spezieller Teil                                                     | 27 |
| 4.1.   | Synthesen                                                           | 27 |
| 4.1.1. | Rubrene                                                             | 29 |
| 4.1.2. | 9.10-Diphenylanthracene                                             | 32 |
| 4.1.3. | 9-Phenylanthracene                                                  | 33 |
| 4.1.4. | 1.4.5.8-Tetraphenylnaphthalin                                       | 35 |
| 4.1.5. | Versuche zur Darstellung eines Tetra-<br>azadiphenylanthracens      | 38 |
| 4.2.   | Spektroskopische Untersuchungen der dar-<br>gestellten Verbindungen | 40 |
| 4.2.1. | Massenspektroskopie                                                 | 40 |
| 4.2.2. | Kernresonanzspektroskopie                                           | 45 |
| 4.2.3. | EPR- und ENDOR-Spektroskopie                                        | 54 |
| 4.2.4. | Schlußfolgerungen                                                   | 63 |
| 5.     | Experimenteller Teil                                                | 64 |
| 5.1.   | Messungen                                                           | 64 |
| 5.2.   | Darstellung der Substanzen                                          | 65 |
| 5.2.1. | Rubrene                                                             | 65 |
| 5.2.2. | Diphenylanthracene                                                  | 67 |
| 5.2.3. | 9-Phenylanthracene                                                  | 68 |
| 5.2.4. | Tetraphenylnaphthalin                                               | 71 |
| 5.2.5. | Weitere Synthesen                                                   | 71 |
| 6.     | Zusammenfassung                                                     | 73 |
| 7.     | Literaturverzeichnis                                                | 75 |



## 1. EINLEITUNG

Die rapide Entwicklung physikalischer Meßmethoden, besonders der magnetischen Resonanzspektroskopie hat in den letzten zwei Jahrzehnten zu neuen Fragestellungen in der Chemie geführt. Insbesondere die theoretische Chemie hat dadurch einen großen Aufschwung genommen und auch glänzende Erfolge zu verzeichnen. Diese reichen von einem besseren Verständnis der chemischen Bindung über die Aufklärung vieler Reaktionsmechanismen bis hin zur Lösung komplizierter Strukturprobleme.

Unter den organischen Verbindungen sind die Aromaten der Untersuchung mit Hilfe der Elektronen-Paramagnetischen-Resonanz (EPR) besonders gut zugänglich, da sich ihre Radikale durch relativ große Stabilität auszeichnen. Aus den wichtigsten Informationen, die ein EPR-Spektrum liefert, dem g-Faktor und den Hyperfeinwechselwirkungskonstanten (HFS-Konstanten) können Schlüsse auf die elektronische und geometrische Struktur der Moleküle gezogen werden.

An planaren aromatischen Systemen konnten die Voraussagen der einfachen  $\pi$ -MO-Modelle (Hückel, McLachlan) durch die experimentellen Ergebnisse der EPR-Spektroskopie in hervorragender Weise bestätigt werden. Die Anwendung dieser Modelle auf stark verdrillte  $\pi$ -Systeme, wie sie bei phenylsubstituierten kondensierten Aromaten vorliegen, liefert jedoch sehr unbefriedigende Ergebnisse. Rein theoretische ab-initio-Rechnungen, die sämtliche Elektronen und ihre Wechselwirkungen berücksichtigten, erfordern für solche Systeme selbst mit modernsten Computern unverhältnismäßig lange Rechenzeiten, so daß sie praktisch nicht durchführbar sind.

Andererseits werden auch die EPR-Spektren mit zunehmender Molekülgröße und abnehmender Symmetrie der Moleküle durch die Vielzahl der auftretenden Linien nicht mehr eindeutig interpretierbar. Einen entscheidenden Fortschritt zur Interpretierbarkeit von EPR-Spektren stellt die ENDOR-Spektroskopie

dar. Die Linienzahl wird durch die Anwendung dieser Doppelresonanzmethode drastisch verkleinert. Beim Rubren z.B. dessen EPR-Spektren aus theoretisch 10125 Linien besteht, sinkt diese Linienzahl auf 5 Linienpaare im ENDOR-Spektrum. Ein ENDOR-Spektrum liefert im günstigsten Fall die Anzahl und die Beträge der Protonen-Kopplungskonstanten; wichtig ist aber vor allem die Zuordnung zu verschiedenen Molekülpositionen und ihre Vorzeichenbestimmung. Eine eindeutige Zuordnung kann durch spezifische und vollständige Deuterierung einzelner Positionen erreicht werden. Im Protonen-ENDOR-Spektrum erscheinen im Gegensatz zum EPR-Spektrum die Deuterium-Kopplungen nicht, so daß man auf diese Weise Protonen-Kopplungskonstanten bestimmten Positionen zuordnen und damit das EPR-Spektrum eindeutig analysieren kann. Die absolute Vorzeichenbestimmung ist mit Hilfe der NMR möglich, eine relative Vorzeichenbestimmung kann durch ein Elektron-Kern-Kern-TRIPLE-Resonanzexperiment vorgenommen werden.

Signifikante Widersprüche zwischen den Voraussagen von  $\pi$ -MO-Modellen in Bezug auf den g-Faktor sowie die HFG-Konstanten und den experimentellen Daten wurden in der Gruppe nichtplanarer, aromatischer Kohlenwasserstoffe beobachtet. Mit Hilfe semiempirischer Verfahren, d.h. Verfahren, in die Meßdaten eingehen, ist es möglich, auch größere nichtplanare Systeme quantenmechanisch zu beschreiben. All-Valenz-Elektronen-Rechnungen wie CNDO/2 und INDO haben in einigen Fällen zu befriedigenden Übereinstimmungen mit den experimentellen Daten geführt.

Phenylsubstituierte aromatische Radikationen vom Typ des 9.10-Diphenylanthracens waren Gegenstand mehrerer EPR-Untersuchungen<sup>1-9</sup>. Die Interpretation der Meßwerte ist allerdings recht unterschiedlich. Von besonderem Interesse ist die Verteilung der Spindichte in den Phenylsubstituenten. Aus sterischen Gründen sind die Phenylringe gegenüber dem Grundkörper stark verdrillt. Diese Verdrillung bewirkt eine ausgeprägte negative Abweichung des g-Faktors von der Stoneschen Geraden, die erklärt werden kann durch nichtverschwindende

Überlappungsintegrale zwischen dem  $\pi$ -System des Grundkörpers und dem  $\sigma$ -System des verdrehten Phenylringes<sup>9</sup>. Konsequenterweise muß dann die Spindichte Verteilung im Phenylring unter zusätzlicher Benutzung von  $\sigma$ -Phenylorbitalen beschrieben werden. INDO-Rechnungen an derartigen Systemen sagen für große Verdrehungswinkel eine Umkehr der an planaren Systemen beobachteten Reihenfolge  $|a_{\text{H}}^{\text{meta}}| \ll |a_{\text{H}}^{\text{ortho}}| < |a_{\text{H}}^{\text{para}}|$  der Phenylkopplungskonstanten voraus. R.Biehl<sup>11</sup> hat in jüngster Zeit unter anderen die Radikationen von Rubren, Diphenyl- und 9-Phenyl-Anthracen mit EPR und ENDOR in Lösung neu untersucht. Eine eindeutige Zuordnung aller Kopplungskonstanten war jedoch nicht möglich. Die Spektroskopie an spezifisch deuterierten Verbindungen sollte eine abschließende Interpretation der EPR-Spektren erlauben.

## 2. PROBLEMSTELLUNG

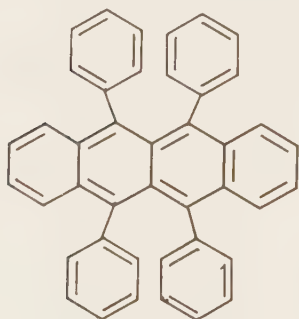
Aufgabe der vorliegenden Arbeit ist es, phenylsubstituierte Derivate des Naphthacens, Anthracens und Naphthalins derart zu deuterieren, daß mit Hilfe von ENDOR- und TRIPLE-RESONANZ-Experimenten eine eindeutige Analyse der EPR-Spektren der Radikationen vorgenommen werden kann.

Als Modellsubstanzen wurden 5.6.10.11-Tetraphenyl-naphthacen (Rubren), 9.10-Diphenylanthracen (DPA), 9-Phenylanthracen (PA) und 1.4.5.8-Tetraphenyl-naphthalin (TPN) ausgewählt. Geeignet sind solche Derivate, deren Substituenten-Phenylringe einmal in para-Stellung und zum anderen in ortho- und para-Stellung spezifisch und vollständig deuteriert sind. Im Falle des PA soll wegen der niedrigeren Symmetrie des Moleküls auch am Anthracen-Grundkörper an zwei jeweils äquivalenten Positionen Deuterium eingeführt werden.

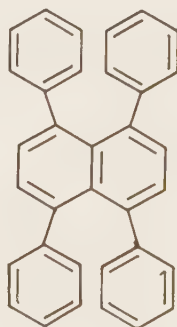
Der Deuterierungsgrad der dargestellten Verbindungen sollte möglichst  $> 95\%$  sein, da in diesem Bereich die Nachweisgrenze für Deuterium in der magnetischen Resonanzspektroskopie liegt.

Die Konstitution der deuterierten Substanzen und ihr Deuterierungsgrad sollen spektroskopisch gesichert werden. Undeuterierte Zwischenprodukte sollen, soweit sie bisher nicht beschrieben sind, auch analytisch gesichert werden.

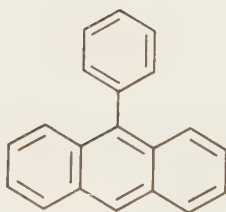
In einer anderen Arbeit\* wird die EPR-Spektroskopie und die Anwendung von Mehrfachresonanzexperimenten sowie die quantenmechanische Behandlung der dargestellten Substanzen ausführlich beschrieben.



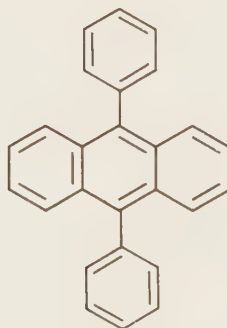
**Rubren**



**TPN**



**PA**



**DPA**

\* Dissertation Klaus Hinrichs, FU Berlin, 1977

### 3. ALLGEMEINER TEIL

#### 3.1. Molekül-Orbital-Modelle

Im folgenden soll ein qualitativer Überblick über verschiedene Molekül-Orbital-Modelle gegeben werden, soweit sie für diese Arbeit von Interesse sind. Es handelt sich dabei im wesentlichen um die Berechnung von  $\pi$ -Elektronendichten. Nach der Beziehung von McConnell

$$a_i^H = Q \cdot \rho_i^\pi$$

ist die in isotroper Lösung gemessene Kopplungskonstante  $a_i^H$  eines Ringprotons direkt proportional der  $\pi$ -Elektronenspindichte  $\rho^\pi$  am entsprechenden C-Atom. Der Faktor Q ist der Spin-Polarisation-Parameter, sein Wert beträgt für Protonen an aromatischen Radikalen -27 [G]. Aus den gemessenen Kopplungskonstanten  $a_i^H$  kann also die  $\pi$ -Elektronenspindichte berechnet werden. Diese entspricht der Aufenthaltswahrscheinlichkeit des ungepaarten Elektrons in den  $\pi$ -Orbitalen der verschiedenen Kohlenstoffzentren. Mit Hilfe der EPR können also direkt lokale Eigenschaften der Wellenfunktion gemessen werden. Aus diesem Grund ist die EPR eine hervorragende Methode, die Qualität von quantenmechanischen Modellrechnungen zu prüfen.

##### 3.1.1. HMO für $\pi$ -Elektronen

Im Hückelschen Molekülorbital-Verfahren wird jede Wechselwirkung zwischen den  $\pi$ - und den  $\sigma$ -Elektronen sowie auch der  $\pi$ -Elektronen untereinander ausgeschlossen. 2 n Atomorbitale (AO) ergeben nach Hückel die gleiche Anzahl orthonormaler Molekülorbitale (MO). Sie lassen sich als Linearkombination (LC) der  $2p_z$  Kohlenstoff AOs darstellen.

\* Unter dem Begriff Spindichte wird im folgenden stets die integrierte Spindichte oder Spinpopulation verstanden.

$$\begin{array}{ccccc} \Psi & = & \sum_{\mu=1}^{2n} & c_{j\mu} \cdot & \Phi_{\mu} \\ \uparrow & & & \uparrow & \uparrow \\ \text{MO} & & \text{LC} & & \text{AO} \end{array}$$

Das Quadrat der AO-Koeffizienten  $c_{j\mu}$  gibt die ungepaarte Spindichte eines  $\pi$ -Elektrons in der  $j$ -ten Molekülbahn am  $\mu$ -ten C-Atom an.

$$c_{j\mu}^2 = p_{\mu}^{\pi}$$

Daraus folgt, daß die Spindichte nur positive Werte annehmen kann. Wegen der Orthonormalität gilt ferner:

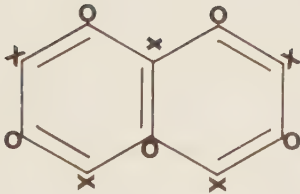
$$\sum_{\mu=1}^{2n} c_{j\mu}^2 = 1$$

Die MOs lassen sich nach ihren Energieniveaus klassifizieren.

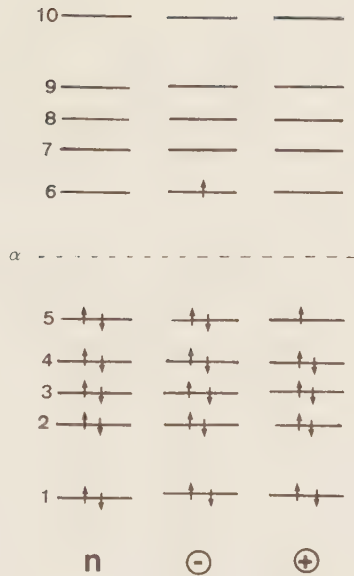
$$E_i = \alpha + x_i \beta$$

$\alpha$  wird als Coulombintegral,  $\beta$  als C-C-Bindungsintegral oder Resonanzenergie bezeichnet.  $x_i$  ist der Hückelsche Energiekoeffizient.

Für den alternierenden Kohlenwasserstoff Naphthalin (n) sowie sein Radikal-Anion (-) und -Kation (+) erhält man folgendes Energieniveauschema:



NAPHTHALIN

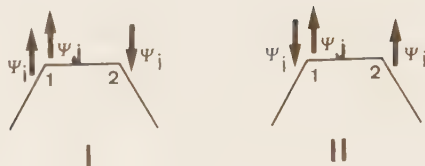


Die Niveaus der n bindenden MOs sind bezüglich des nicht-bindenden Niveaus  $\alpha$  symmetrisch zu den n antibindenden Niveaus (Pairing-theorem für alternierende Kohlenwasserstoffe). Da es keine Wechselwirkung mit anderen Elektronen gibt, sind die AO-Koeffizienten betragsmäßig für das Anion und Kation gleich, damit ist auch die Aufenthaltswahrscheinlichkeit an einem beliebigen C-Atom (Spindichte) gleich. Die Radikationen sollen demnach das gleiche EPR-HFS-Spektrum zeigen, was das Experiment in guter Näherung bestätigt.

### 3.1.2. Verfeinerte MO-Modelle

Ein großer Mangel des HMO-Modells ist die Vernachlässigung der  $\pi$ -Elektronenwechselwirkung. Durch die experimentelle Ermittlung negativer Spindichte weiß man, daß es einen Einfluß des benachbarten  $\pi$ -(oder auch  $\sigma$ -) Elektronenpaare gibt. Diese Wechselwirkung wird als Spinpolarisation bezeichnet. Zur Erklärung dieses Effektes seien zwei benachbarte Zentren eines aromatischen Radikations betrachtet, welches drei

$\pi$ -Elektronen enthält.



Das ungepaarte Elektron  $j$  hat jeweils den Spin  $\alpha$  ( $\uparrow$ ) und habe eine große Aufenthaltswahrscheinlichkeit am Zentrum 1 ( $c_j^2 \approx 1$ ;  $c_j^2 \approx 0$ ). Betrachtet man den Zeitpunkt, an dem sich die gepaarten  $\pi$ -Elektronen am Zentrum 1 und 2 befinden, sind zwei Anordnungen ihrer Spins möglich. Entweder hat das Elektron am Zentrum 1  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Spin. Die Konfiguration I ist ein Triplett-Zustand, II dagegen ein Singulett-Zustand. Nach der Hundschen Regel ist der Zustand höchster Multiplizität, also der Triplett-Zustand I energetisch begünstigt. Anders ausgedrückt: die  $\pi$ -Elektronen befinden sich durch den Einfluß des ungepaarten Elektrons in energetisch unterschiedlichen MOs. Die ungepaarte Spindichte  $\rho_\mu^\pi$  ist nicht mehr allein durch die Aufenthaltswahrscheinlichkeit  $c_{j\mu}^2$  gegeben, sondern durch den bei der Summation über alle besetzten MOs erhaltenen Überschuß an  $\alpha$ -Spindichte.

$$\rho_\mu^\pi = \sum (c_{j\mu}^\alpha)^2 - \sum (c_{j\mu}^\beta)^2$$

Gepaarte  $\pi$ -Elektronen mit  $\alpha$ -Spin bevorzugen Zentren mit großem  $c_{j\mu}^2$ -Werten. Ihre Partner mit  $\beta$ -Spin werden auf die Zentren mit kleinen  $c_{j\mu}^2$ -Werten verschoben. Deshalb werden die Spindichten an den erstgenannten Zentren durch positive Beiträge erhöht und umgekehrt an den letztgenannten Zentren durch negative Beiträge erniedrigt. Es kommt zu negativen Spindichten, wenn

$$\sum (c_{j\mu}^\alpha)^2 < \sum (c_{j\mu}^\beta)^2$$

Es gilt weiterhin  $\sum p_{\mu}^{\pi} = 1$ , obwohl jetzt  $\sum |p_{\mu}^{\pi}| > 1$  werden kann.

Analog zur  $\pi$ - $\pi$ -Polarisation läßt sich die  $\pi$ - $\sigma$ -Polarisation an einem C-H-Fragment plausibel machen, durch die die Protonen-HFS des EPR-Spektrums verständlich wird.

Als recht erfolgreich in der Vorhersage von  $\pi$ -Spindichten in planaren Kohlenwasserstoff-Radikal-Ionen hat sich das SCF (self-consistent field)-Verfahren von McLachlan erwiesen. Nach McLachlan hängt die Spinpolarisation des  $\pi$ -Systems in erster Näherung nur vom Energieunterschied der gepaarten  $\alpha$ - und  $\beta$ -Elektronen ab. Die Coulomb- und Bindungsintegrale  $\alpha$  und  $\beta$  aus der HMO-Theorie läßt er unverändert für das ungepaarte Elektron und die  $\beta$ -Elektronen, während er das Coulomb-Integral  $\alpha$  für die gepaarten  $\alpha$ -Elektronen nach der Gleichung  $\Delta \alpha_{\mu} = 2 \lambda \cdot \beta \cdot p_{\mu}$  mit  $\lambda = 1,2$  korrigiert. Mit den um  $\Delta \alpha_{\mu}$  korrigierten Coulomb-Integralen ergeben sich für die gepaarten  $\alpha$ -Elektronen AO-Koeffizienten  $c_{i\mu}'$ , die verschieden sind von den Hückel-Werten. Damit werden dann Spindichten  $\rho_{\mu}$  berechnet, die, eingesetzt in die obige Gleichung einen neuen Koeffizienten  $c_{i\mu}''$  ergeben. Durch weitere Iterationsschritte lassen sich die  $\rho_{\mu}$ -Werte soweit verbessern, bis sich die  $\Delta \alpha_{\mu}$ -Werte nicht mehr ändern, d.h. bis die Coulomb-Integrale und damit die Spindichte ein "self-consistent field" bilden. Während die Modelle von Hückel und McLachlan reine  $\pi$ -Elektronen-Modelle sind, unterscheiden neuere Verfahren wie CNDO (complete neglect of differential overlap) und INDO (intermediate neglect of differential overlap) nicht mehr zwischen  $\pi$ - und  $\sigma$ -Elektronen, sondern nehmen alle Valenzelektronen gleichberechtigt in die Basis für die LCAO-Entwicklung auf. Beim CNDO-Verfahren wird eine differentielle Überlappung der Orbitale an einem Zentrum nicht zugelassen, daher enthalten die berechneten Spindichten nur durch direkte Delokalisation verursachte Beiträge. Diese Einschränkung wird in der INDO-Näherung aufgehoben; durch Austauschwechselwirkung von  $\pi$ - und  $\sigma$ -Orbitalen an einem Zentrum wird die Spinpolarisation berücksichtigt, so daß auch das Vorzeichen der Spindichte am Ort des Protons richtig wiedergegeben wird.

### 3.2. EPR- und ENDOR-Spektroskopie

Die wichtigste und zugleich auch die empfindlichste Methode zum Nachweis und zur Untersuchung von Radikalen ist die EPR. Bei großen Molekülen, wie sie Gegenstand dieser Arbeit sind, ist die Auflösung der Hyperfeinstruktur wegen der grossen Liniendichte und der endlichen Linienbreiten begrenzt. Die ENDOR-Methode ist in solchen Fällen eine wertvolle Ergänzung der EPR.

#### 3.2.1. EPR

Die Grundgleichung der magnetischen Resonanz hat für die EPR die Form:

$$\Delta E = h \cdot \nu = g \cdot \mu_B \cdot H_0$$

Darin bedeuten:  $h$  = Plancksches Wirkungsquantum

$\nu$  = Resonanzfrequenz

$g$  = g-Faktor

$\mu_B$  = Bohrsches Magneton

$H_0$  = äusseres Magnetfeld

Die Informationen, die einem EPR-Spektrum entnommen werden können, sind:

- a) g-Faktor
- b) Hyperfeinstrukturaufspaltung
- c) Gesamtaufspaltung und Multiplizität
- d) Linienbreite

a) Der g-Faktor ist die Proportionalitätskonstante zwischen dem äusseren Magnetfeld  $H_0$  und der Resonanzfrequenz  $\nu$ . Er ist für jedes Radikal eine charakteristische Konstante; für das freie Elektron beträgt sein Wert  $g_0 = 2,002319$ . Bei aromatischen Radikalen liegen die Abweichungen um  $10^{-4}$ , die Bestimmung des g-Faktors erfordert daher eine hohe Meßgenauigkeit. Die Meßgrößen sind die Mikrowellenfrequenz  $\nu$  und die Resonanzfeldstärke  $H_0$  im Spektrenschwerpunkt. Die Absolutmessung ist experimentell äußerst aufwendig, so daß der g-Faktor meist relativ gegen den g-Faktor eines Standardradikals bestimmt wird. Auf diese Weise kann man eine Genauigkeit von  $10^{-6}$  erreichen. Die Abweichung  $\Delta g$  von  $g_0$  wird vor

allem verursacht durch die Spin-Bahn-Wechselwirkungen. Für planare aromatische Kohlenwasserstoffe ist nach Stone die g-Faktor-Verschiebung eine lineare Funktion des Hückelschen Energiekoeffizienten  $x_0$  des tiefsten halbbesetzten  $\pi$ -Orbitals.

$$\Delta g = b + x_0 \cdot c$$

Bei stark verdrillten phenylsubstituierten Aromaten wie dem Radikationen von Rubren und DPA findet man erhebliche negative Abweichungen. (Abb.1)

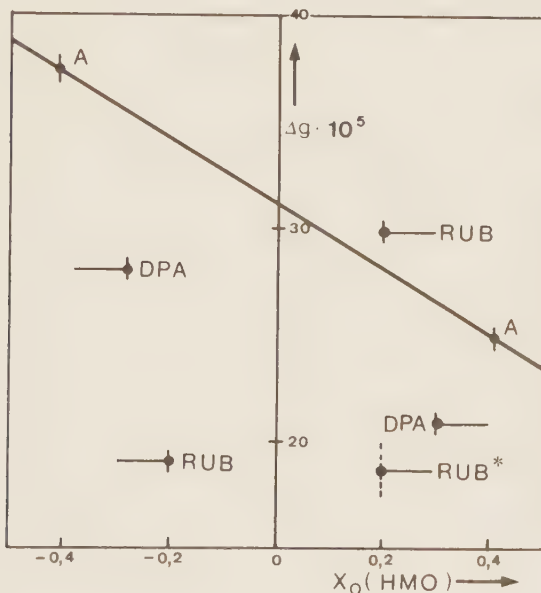


Abb.1 Abweichung der  $\Delta g$ -Werte der Radikationen von Rubren (RUB) und Diphenylanthracen (DPA) vom linearen Zusammenhang  $\Delta g = f(x_0)$ , der für planare aromatische Systeme wie Anthracen (A) gilt. Das Rubren-Kation konnte nur in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  elektrolytisch erzeugt werden; der gestrichelte Wert stellt die Interpolation auf den  $\Delta g$ -Wert in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  dar. (nach Möbius<sup>10</sup>)

Die Abweichung  $\delta \Delta g$  von der Stonesche Geraden wurde von Plato und Möbius im Rahmen des Phenylhyperkonjugationsmodells zu deuten versucht<sup>9</sup>. Dieses Modell liefert allerdings auch nur eine unbefriedigende Erklärung der Abweichungen, da erhebliche Beiträge der Spin-Bahn-Wechselwirkung auf Grund der  $\pi$ - $\sigma$ -Delokalisation nicht berücksichtigt wurden<sup>11</sup>. Bessere Modelle sind bisher nicht bekannt.

b) Die Wechselwirkung des Elektronenspins  $\vec{S}$  bzw. des Kernspins  $\vec{I}$  mit dem äußeren Magnetfeld  $\vec{H}_0$  führen zur Elektronen-Zeeman- bzw. zur Kern-Zeeman-Aufspaltung. Damit würde man im EPR-Spektrum nur einen Resonanzübergang beobachten. (Abb.2 )

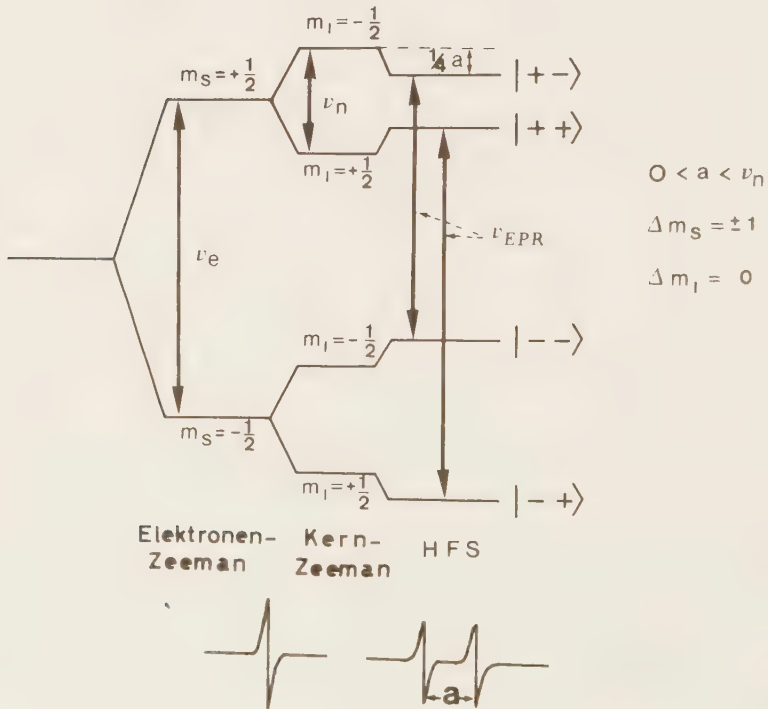


Abb.2 Aufspaltung eines EPR-Signals durch Hyperfein-Wechselwirkung des Elektrons mit einem Kern der Spinquantenzahl  $m_I = \frac{1}{2}$ .

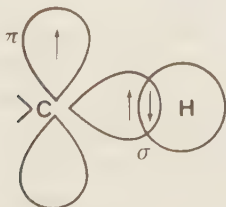
Die große Linienzahl der Spektren von aromatischen Radikalen in verdünnten Lösungen kommt jedoch zustande durch die Kopplung des ungepaarten Elektrons mit den magnetischen Momenten der Kerne, vor allem der Protonen, im Molekül. Diese Kopplung bezeichnet man als Hyperfein-Wechselwirkung. Der Abstand der durch einen Kern aufgespaltenen Linien ist die HFS-Kopplungskonstante  $a$ ; ihre Größe in Einheiten des Magnetfeldes beträgt:

$$a = \frac{8\pi}{3} \cdot g \cdot \mu_B \cdot g_K \cdot \mu_K |\Psi(K)|^2$$

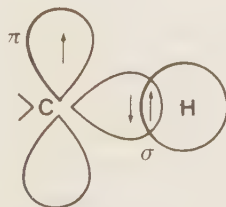
Der Betrag von  $a$  ist bei gegebener Aufenthaltswahrscheinlichkeit  $|\Psi(K)|^2$  des ungepaarten Elektrons am Ort des Kernes  $K$  proportional zum Kern- $g$ -Faktor  $g_K$ .

Bei  $\sigma$ -Radikalen ist die HFS-Aufspaltung der  $\alpha$ -Protonen unmittelbar verständlich, denn das ungepaarte  $\sigma$ -Elektron hat am Kernort eine endliche Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Hyperfeinwechselwirkung der  $\beta$ -Protonen kommt durch Hyperkonjugation zustande.

Bei  $\pi$ -Radikalen, in denen sich das radikalische Elektron in einem  $\pi$ -Orbital aufhält (z.B.  $C2p_z$ ), kann es keine direkte Wechselwirkung zwischen dem ungepaarten Elektron und dem Proton geben, weil das  $p_z$ -Orbital in der Molekülebene gerade einen Knoten hat; die Aufenthaltswahrscheinlichkeit ist daher gleich Null. Ursache für die HFS ist hier die  $\pi$ - $\sigma$ -Spinpolarisation, die die Spinkompensation der C-H- $\sigma$ -Bindung teilweise aufhebt. Analog zur bereits diskutierten  $\pi$ - $\pi$ -Spinpolarisation ist in einem C-H-Fragment eine Triplett-(I) und eine Singulett-(II)-Struktur möglich.



I



II

Das  $\pi$ -Elektron induziert am Ort des Protons eine negative Spindichte. Die HFS-Aufspaltungskonstante des Protons ist der Spindichte  $\rho^\pi$  des radikalischen Elektrons am benachbarten C-Atom direkt proportional.

$$a_H = Q_{C-H} \cdot \rho_C^\pi$$

c) Die Gesamtaufspaltung A ist gegeben durch den Abstand der beiden äußeren HFS-Linien und ist gleich der Summe der Beträge der Kopplungskonstanten:

$$A = \sum_{\mu} |a_{H\mu}|$$

Aus der Zahl der Linien und ihrer Intensität kann die Zahl der äquivalenten Kerne und ihre Anzahl innerhalb einer Gruppe äquivalenter Kerne bestimmt werden. Bei linienreichen Spektren ist das allerdings nicht ganz einfach. Man geht im allgemeinen so vor, daß mit einem dem Spektrum entnommenen, wahrscheinlichen Satz von Aufspaltungskonstanten des EPR-Spektrum simuliert wird. Ist die Übereinstimmung mit dem experimentellen Spektrum schlecht, so wird der Satz der Aufspaltungskonstanten so lange variiert, bis eine bestmögliche Übereinstimmung erreicht ist. Eine Anzahl von Fehlinterpretationen in der Literatur beweist die Schwierigkeit dieser Methode.

d) Die Resonanzlinien sind nicht beliebig scharf. Die Linienbreite ist definiert als die Breite des Signals bei halber Amplitude und ist bedingt durch die Frequenzunschärfe des Übergangs und durch experimentelle Faktoren. Die natürliche Linienbreite ist:

$$\Delta \omega = \frac{1}{T_1} + \frac{2}{T_2'}$$

$T_1$  ist die longitudinale Relaxationszeit, das ist anschaulich die Zeit, die zur Wiedereinstellung der Boltzmann-Verteilung nach der Störung durch das Resonanzexperiment nötig ist.

$T_2'$ , die Spin-Spin-Relaxationszeit, umfaßt alle Effekte, die als Wechselwirkungen unter den Spins selbst zur Linienbreite beitragen. Die Linienbreite ist somit für das Studium von Relaxationsmechanismen und allen dynamischen Prozessen von außerordentlicher Bedeutung.

### 3.2.2. ENDOR

Zur Veranschaulichung des ENDOR-Effektes sei das Energieniveauschema eines Radikals im Magnetfeld betrachtet, bei dem das ungepaarte Elektron mit einem Proton koppelt. Die vier Niveaus sind charakterisiert durch die magnetischen Spinquantenzahlen  $m_S = \pm \frac{1}{2}$  und  $m_I = \pm \frac{1}{2}$  und sind verknüpft durch je zwei EPR- und NMR-Übergänge. Die Abb. 3 zeigt ein 4-Niveauschema für den Fall

$$\left| \frac{a}{2} \right| < \nu_n$$

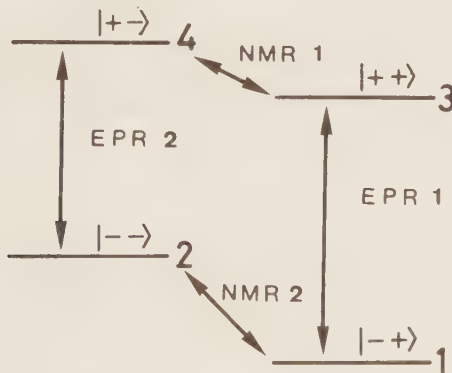


Abb. 3 Verknüpfung der Energieniveaus durch Resonanzübergänge.

Die Bedingungen für die erlaubten EPR-Übergänge sind:

$$\Delta m_S = \pm 1; \quad \Delta m_I = 0$$

und für die NMR-Übergänge

$$\Delta m_S = 0 \quad \Delta m_I = \pm 1$$

Beim ENDOR-Experiment wird ein EPR-Übergang, z.B.  $1 \rightarrow 3$ , sättigend eingestrahlt, d.h. es wird annähernd eine Gleichbesetzung der Niveaus 1 und 3 herbeigeführt, wodurch das EPR-Signal an Intensität verliert. Durch Einstrahlen einer hinreichend starken NMR-Frequenz wird Population von  $3 \rightarrow 4$  gebracht, die Gleichbesetzung von 1 und 3 wird dadurch aufgehoben und das EPR-Signal gewinnt wieder an Intensität. Diese Änderung des EPR-Signals in Abhängigkeit von der NMR-Frequenz ergibt das ENDOR-Spektrum. ENDOR ist also ein spezielles

NMR-Experiment mit dem ungepaarten Elektron als Detektor. Für jede Gruppe äquivalenter Kerne erhält man unabhängig von deren Zahl 2 ENDOR-Linien, die im Abstand von  $a/2$  symmetrisch um die Resonanzfrequenz des freien Protons  $\nu_n$  liegen.

$$\nu_{\text{ENDOR}} = \left| \nu_n \pm \frac{a}{2} \right|$$

Die Liniendichte  $\Omega$ , das ist die Linienzahl bezogen auf die Gesamtbreite eines Spektrums, ist bei ENDOR gegenüber der EPR drastisch kleiner.

$$\Omega_{\text{EPR}} = \frac{\prod_K (2n_K \cdot I_K + 1)}{2 \sum_K |a_K| \cdot n_K \cdot I_K} \quad \Omega_{\text{ENDOR}} = \frac{2K}{|a_{\text{max}}|}$$

K entspricht der Anzahl der Gruppen mit jeweils  $n_K$  äquivalenten Kernen. Außer diesem Auflösungsgewinn kann dem ENDOR-Spektrum direkt die Zahl und die Beträge der HFS-Kopplungskonstanten entnommen werden.

### 3.2.3. EPR und ENDOR an deuterierten Verbindungen

Aufgrund der unterschiedlichen Kerneigenschaften von Wasserstoff und Deuterium muß man von deren Verbindungen auch unterschiedliche EPR-HFS- und ENDOR-Spektren erwarten.

|                | nat.Häufigkeit | Kernspin $I_K$ | Kern-g-Faktor |
|----------------|----------------|----------------|---------------|
| $^1\text{H}$   | 99,98%         | 1/2            | 5,5854        |
| $^2\text{H}$ D | 0,02%          | 1              | 0,8574        |

Wegen der geringen natürlichen Häufigkeit sieht man Deuterium in den EPR-Spektren der H-Verbindungen nicht. Deuterierte Verbindungen sind wegen des Kernspins  $m_I=1$  linienreicher, da der Spin im Magnetfeld drei Einstellungen hat. Der kleinere Kern-g-Faktor des D gegenüber dem H bewirkt eine Verringerung der Linienabstände um den Faktor  $g_{K(D)}/g_{K(H)}=6,5$ . Die EPR-Spektren deuterierter Verbindungen sind bei größerer Linienzahl und kleinerer Gesamtaufspaltung in der Regel also komplizierter als die der entsprechenden H-Verbindungen (Abb. 4).

Wenn sich D allerdings an Stellen kleiner Spindichte befindet, kann das EPR-Spektrum auf Grund unaufgelöster HFS auch linienärmer werden. Im ENDOR-Spektrum dagegen verschwinden alle Linien der deuterierten Positionen aus dem Bereich der Protonen-Resonanz völlig, da sich auch die Resonanzfrequenzen von D und H um den Faktor 6,5 unterscheiden ( $\nu_H = 14 \text{ MHz}$ ,  $\nu_D = 2,2 \text{ MHz}$ ). (Abb. 5)

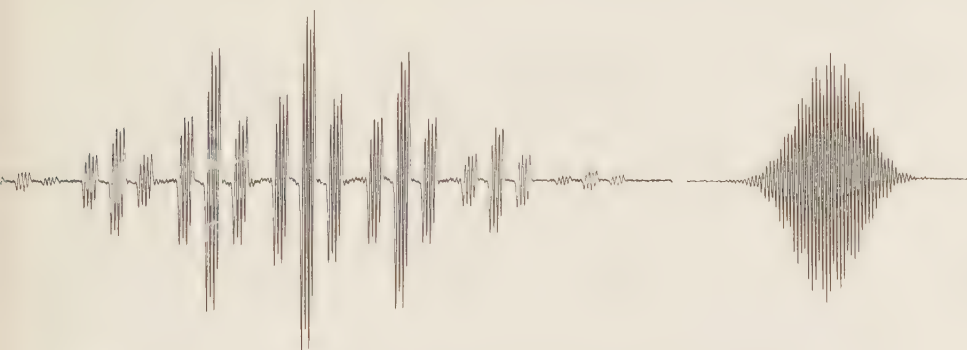


Abb. 4 EPR-HFS-Spektrum des Chlorperinaphthyl-Radikals (links) und des perdeuterierten Analogen (rechts).

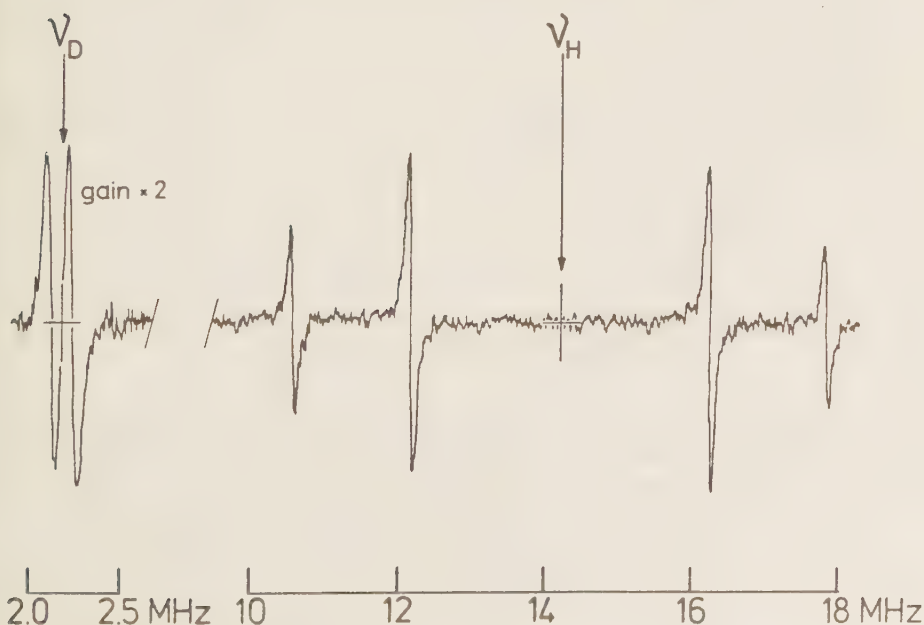


Abb. 5 Deuterium- und Protonen-ENDOR-Spektrum von DPA-d<sub>10</sub>.

### 3.3. Deuterierung aromatischer Verbindungen

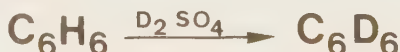
Deuterium, ein stabiles Isotop des Wasserstoffs ist zu 0,015 Atom% im natürlichen Wasserstoff enthalten. 1931 wurde es entdeckt und bereits 1933 gelang es, reines  $D_2O$  zu gewinnen. Heute ist  $D_2O$  ein relativ preiswertes und äußerst wertvolles Reagens. Es ist Ausgangssubstanz für unzählige, auch im Handel erhältliche, deuterierte Verbindungen.

Ein Austausch H gegen D erfolgt sehr leicht an Bindungen wie  $-OH$ ,  $-COOH$ ,  $-NH_2$ , da diese im wässrigen Medium dissoziieren und sich ein Gleichgewicht zwischen deuterierter Verbindung und Wasser einstellt. Entschieden schwerer ist ein Austausch an C-H-Bindungen. Ist der Wasserstoff acide, so kann der Austausch basisch katalysiert werden, wie z.B. bei enolisierbaren Ketonen oder der Malonsäure. C-H-Bindungen in gesättigten aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen können durch wiederholtes Behandeln der H-Verbindungen mit  $D_2O$  im Autoklaven bei  $\approx 350^\circ$  in Gegenwart von Edelmetall katalytisch ausgetauscht werden. Solche heterogenen Austauschreaktionen eignen sich aber nicht zur Darstellung spezifisch teildeuterierter Verbindungen, da ein vollständiger Austausch H gegen D stattfindet. Die klassische Reaktion der Aromaten, die Substitution, ist dagegen sehr geeignet, Deuterium selektiv einzuführen. Der säurekatalysierte Austausch ist ein Spezialfall der elektrophilen Substitution mit  $D^+$  als Elektrophil.

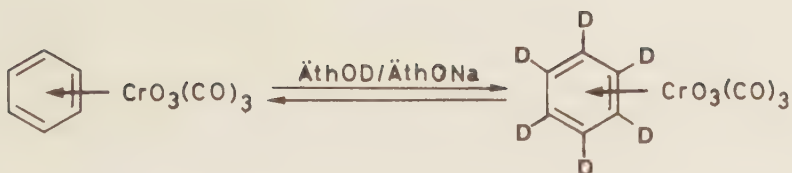
Sowird Hexadeutero-Benzol durch Friedel-Crafts-Reaktion



oder mit Schwefelsäure

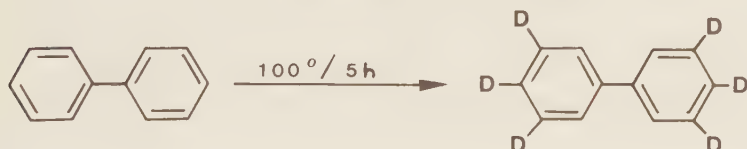


hergestellt. Auch die nucleophile Substitution an Aromaten ist in einigen Fällen zur Einführung von Deuterium geeignet. Hexadeutero-Benzol erhält man durch Behandeln von Benzol mit  $ND_2^+$  in  $ND_3$ . Ebenfalls eine nucleophile Substitution stellt die Reaktion an Benzol-Chrom-Tricarbonyl- $\pi$ -Komplexen dar.



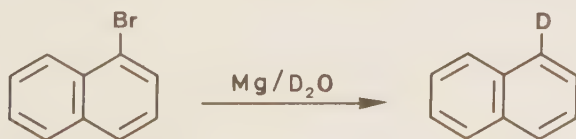
Im  $\pi$ -Komplex spielt  $\text{Cr}(\text{CO})_3$  die Rolle eines elektronenziehenden Substituenten.

Eine weitere, interessante Möglichkeit der Deuterierung besteht in der Verwendung löslicher Platin-Katalysatoren. Lösungen von Platin(II)-Chlorid in  $\text{D}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{COOD}$  reagieren z.B. mit Biphenyl:

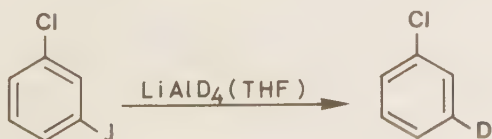


Der Mechanismus dieser Austauschreaktion ist noch nicht eindeutig geklärt. Wie auch andere Beispiele zeigen<sup>12</sup>, bleiben stets die ortho-Positionen substituierter Benzole unangegriffen, wahrscheinlich aus sterischen Gründen.

Ist in der zu deuterierenden Verbindung Halogen enthalten, so lässt sich dieses über Grignard-Verbindungen oder über die lithiumporganischen Verbindungen und nachfolgende Hydrolyse mit  $\text{D}_2\text{O}$  austauschen, z.B.



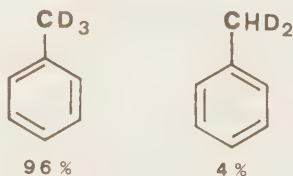
Eine sehr elegante Methode ist die Reduktion von Aryl-Bromiden oder -Jodiden mit  $\text{LiAlD}_4$  in Tetrahydrofuran



Im Vergleich der zitierten Methoden, aromatische Verbindungen zu deuterieren, ist die elektrophile Substitution die Reaktion mit der größten Variationsbreite. Bei der Zweitsubstitution eines Aromaten übt bekanntlich der bereits vorhandene Substituent einen dirigierenden Einfluß aus. Die Aminogruppe im Anilin dirigiert als Substituent 1. Ordnung in ortho- und para-Stellung. Da Anilin in Form seines Hydrochlorids zudem wasserlöslich ist, ist es ein idealer Ausgangsstoff für elektrophile Austauschreaktionen mit  $D_2O$ . Abbildung 6 zeigt einige der vielen Möglichkeiten, aus Anilin andere Benzolderivate darzustellen.

Bei der Durchführung von Synthesen mit deuterierten Verbindungen ist in jeder Stufe, in der protonenhaltige Reagenzien oder Lösungsmittel verwendet werden, grundsätzlich ein Rücktausch von D gegen H zu befürchten. Bei mehrstufigen Synthesen deutert man deshalb zweckmäßiger Weise in der letzten Stufe. Soweit dieses nicht möglich ist, ist die Verwendung deuterierter bzw. protonenfreier Lösungsmittel ratsam.

Von entscheidender Bedeutung für den Erfolg einer Synthese mit Isotopen ist die Isotopenreinheit der gewonnenen Substanz. Für die Lösung vieler Probleme ist eine vollständige Deuterierung bestimmter Positionen nicht notwendig. So sind in der Literatur etliche Deuterierungsmethoden beschrieben, bei denen für unsere Zwecke unbefriedigende Ergebnisse erzielt wurden. Auf die Bestimmung der Isotopenreinheit wird im Kapitel 4.2. eingegangen, an dieser Stelle soll aber an einem Beispiel gezeigt werden, auf welche Weise der Isotopengehalt definiert werden kann. Üblich sind die Begriffe Atom%-Gehalt, Mol%-Gehalt und Deuterierungsgrad. Es liege folgendes Gemisch vor:



Der Mol%-Gehalt ist klar, das Gemisch enthält 96 Mol% Toluol- $d_3$ . Der Atom%-Gehalt ist die Zahl der D-Atome dividiert durch die Summe von H- und D-Atomen im Molekül multipliziert mit 100. Für das Gemisch gilt:

$$\frac{(3 \cdot 96) + (2 \cdot 4)}{8} = \frac{296}{8} = 37 \text{ Atom\% D im Toluol.}$$

Der Deuterierungsgrad in % des Toluols- $\text{d}_3$  ergibt sich aus der Zahl der möglichen dividiert durch die Zahl der tatsächlich vorhandenen D-Atome.

$$96 \cdot 3 = 288$$

$$4 \cdot 2 = \frac{8}{296 : 3 = 98,7 \% \text{ (Deuterierungsgrad)}}$$

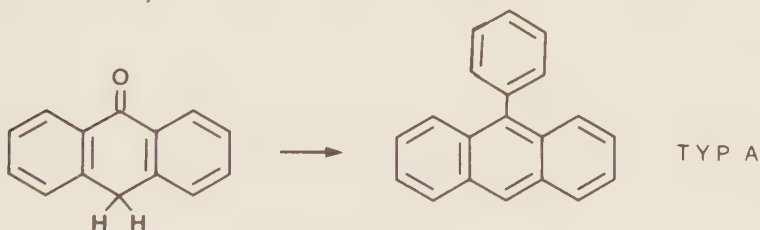
Handelsüblich ist die Angabe des Deuterierungsgrades. Zur Charakterisierung der dargestellten Substanzen wird sie auch in dieser Arbeit übernommen.



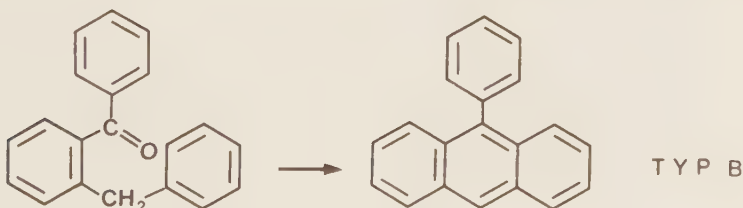
#### 4. SPEZIELLER TEIL

##### 4.1. Synthesen

Die Darstellung phenylsubstituierter Aromaten ist prinzipiell auf zwei Wegen möglich. Entweder wird ein bereits vorliegendes kondensiertes System an der gewünschten Stelle phenylsubstituiert,

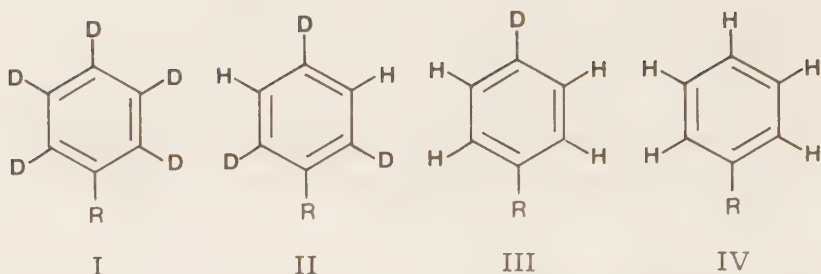


oder das kondensierte System wird im letzten Reaktionsschritt gebildet:



Beide Reaktionstypen sind auch zur Darstellung deuterierter Derivate geeignet; welcher der beiden zur Anwendung kommt, hängt von praktischen Erwägungen ab.

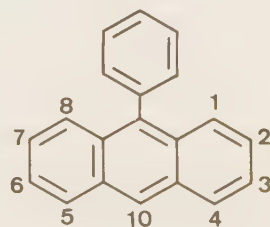
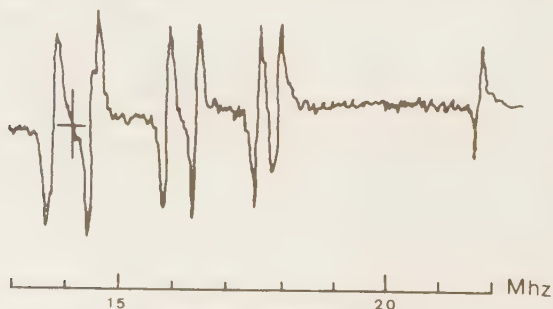
Da die Spindichte Verteilung in den Phenylsubstituenten von besonderem Interesse ist, müssen die drei verschiedenen Positionen ortho, meta und para im Phenylring eindeutig unterscheidbar sein. Mit Hilfe der ENDOR-Spektroskopie ist dieses möglich, wenn die einzelnen Positionen ausschließlich mit Protonen oder Deuteronen besetzt sind. Außerdem soll eine Unterscheidung der Phenylprotonen von den Grundkörperprotonen möglich sein. Die Kombination folgender Phenylsubstituenten (I-IV) an einem Grundkörper R ist dafür ausreichend und hat sich als präparativ gut zugänglich erwiesen.



Im H-ENDOR-Spektrum eines Radikals mit dem Substituenten I kann man Signale ausschließlich von den Grundkörperprotonen erwarten, mit II sollte ein zusätzliches Linienpaar für die meta-Protonen auftreten, mit III ein weiteres für die ortho-Protonen und mit dem undeuterten Phenylsubstituenten IV schließlich kann man ein drittes Linienpaar für die para-Protonen erwarten.

Von den Protonen an den Grundkörpern der Aromaten erwartet man wesentlich größere Kopplungskonstanten als von den Phenylprotonen. Am Beispiel des Rubrens sollte diese Erwartung überprüft werden, daher wurde ein Rubren dargestellt, dessen Naphthacengerüst perdeutert ist.

9-Phenylantracen enthält wegen seiner niedrigeren Symmetrie gegenüber Rubren und DPA vier statt zwei Sätze äquivalenter Protonen und ein einzelnes Proton am Anthracenring. Das einzelne Proton (in Position 10) ist auf Grund der Multiplizität zu identifizieren. Das H-ENDOR-Spektrum des 9PA (Abb. 7) zeigt für die vier Sätze zwei Paare von Linien, die den Positionen 1,8; 4,5 und 2,7; 3,6 zuzuordnen sind. Erforderlich sind daher mindestens zwei 9PAs, die an diesen Positionen deuteriert sind.



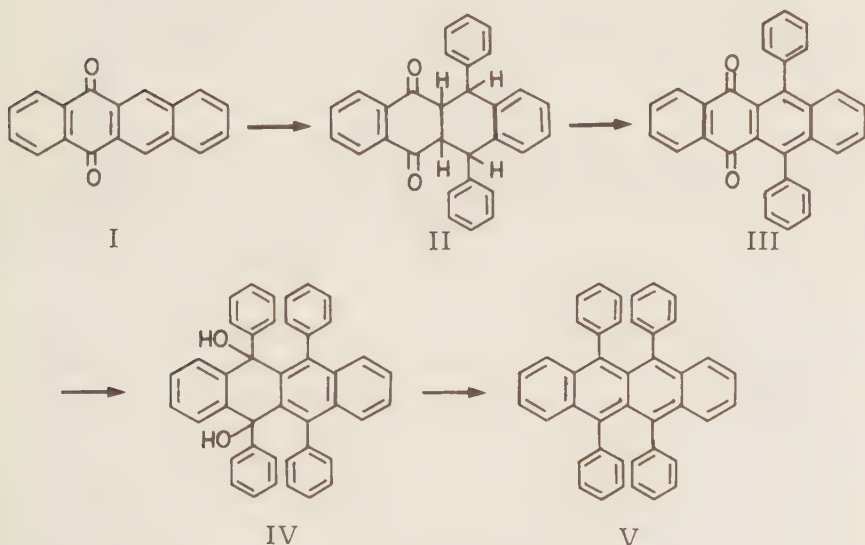
9-PA

Abb. 7 Protonen-ENDOR-Spektrum des 9PA

#### 4.1.1. Rubrene

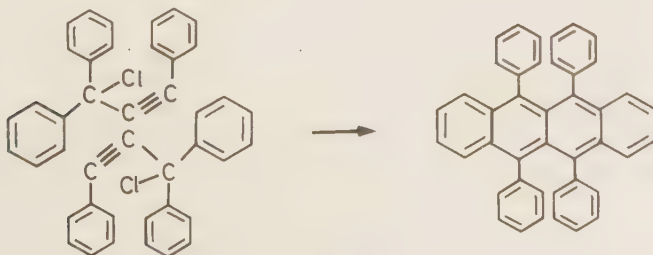
Die Synthese des Rubrens kann sowohl nach Typ A als auch nach Typ B durchgeführt werden <sup>13</sup>.

Eine Synthese nach Typ A geht aus vom Naphthacen-5,11-chinon (I)

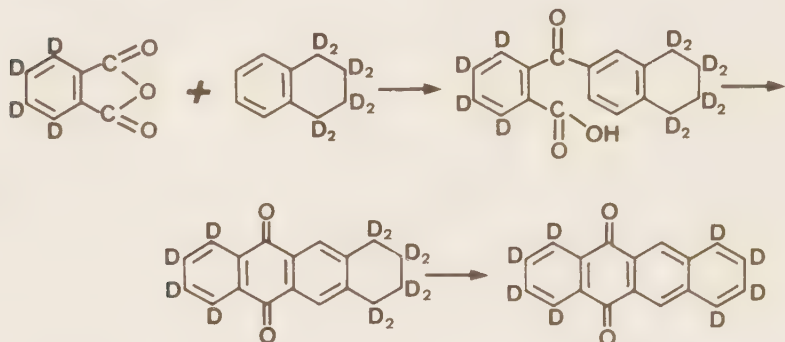


Die Umsetzung von I mit Phenylmagnesiumbromid führt zu II, welches durch Luftsauerstoff in alkoholischer Alkalilösung zu III oxidiert wird. Durch Addition von Phenyllithium wird III in IV überführt, woraus schließlich durch Reduktion mit Eisenpulver in Eisessig Rubren (V) entsteht.

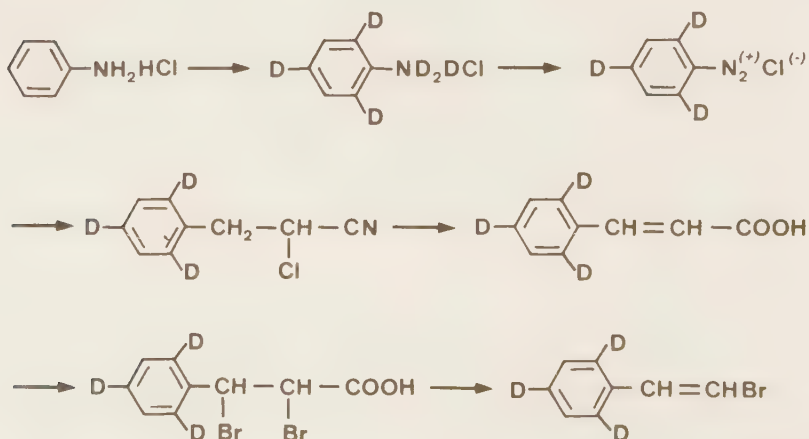
Nach B wird das Naphthacensystem durch Cyclisierung von Triarylpropinderivaten gebildet:



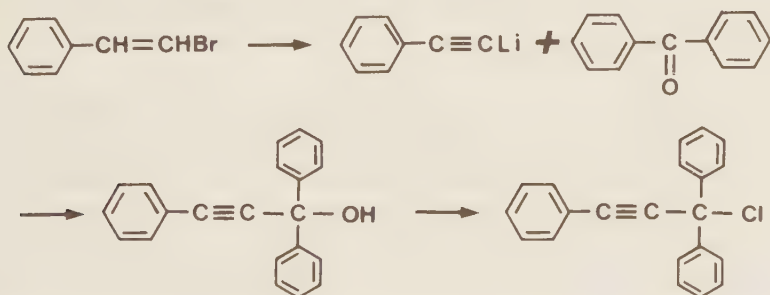
Beide Synthesewege sind geeignet, die Substituenten und auch den Grundkörper zu deuterieren. In Falle A wäre die Darstellung eines deuterierten Naphthochinons erforderlich, z.B. nach folgendem Schema:



Deuterierte Ausgangsverbindungen sind zwar in großer Anzahl im Handel erhältlich, der hohe Preis fordert jedoch - insbesondere bei mehrstufigen Synthesen - daß man von einfachen Verbindungen wie Benzol und seinen Abkömmlingen ausgeht. Daher wurden die Rubrene nach B hergestellt. Perdeuteriertes Benzophenon ist aus Benzol- $d_6$  gut zugänglich, für die Darstellung deuterierten  $\omega$ -Bromstyrols wurde folgender Syntheseweg gewählt:

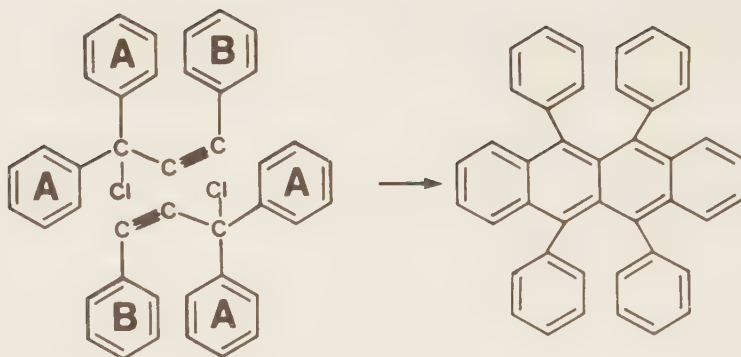


Versetzt man Anilinhydrochlorid wiederholt mit  $D_2O$ , so findet ein schneller Austausch der Aminoprotonen und ein langsamer aber quantitativer Austausch der ortho- und para-Protonen statt<sup>14</sup>. Um einen Rücktausch D/H zu vermeiden, wurde zur Diazotierung des Anilins durch Einleiten von HCl-Gas in  $D_2O$  Salzsäure mit hohem D-Gehalt hergestellt und das Natriumnitrit wurde ebenfalls in  $D_2O$  gelöst. Mit dem Diazoniumsalz und Acrylnitril wurde dann eine Meerwein-Arylierung durchgeführt<sup>15</sup>, die zum  $\alpha$ -Chlor- $\beta$ -propionitril führt. Durch alkalische Hydrolyse wurde daraus Zimtsäure gewonnen, aus der durch Addition von Brom und anschließende HBr-Eliminierung und Decarboxylierung  $\omega$ -Bromstyrol entsteht. Dieses wurde mit Phenyllithium und Benzophenon zum Triarylpropinol umgesetzt, welches mit Thionylchlorid das Chlorderivat liefert.



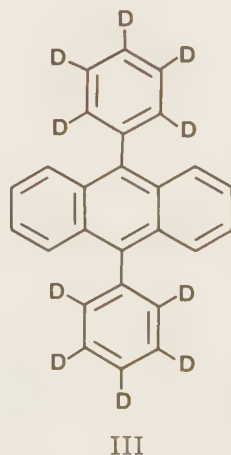
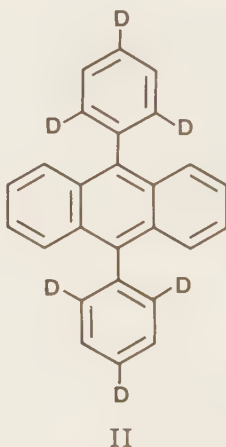
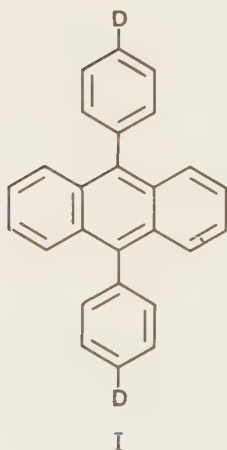
Zur Darstellung eines am Naphthacensystem deuterierten Rubrens ist Benzophenon- $d_{10}$  erforderlich; es wurde durch Friedel-Crafts-Reaktion aus Benzol- $d_6$  und Tetrachlorkohlenstoff und anschließende Hydrolyse mit  $D_2O$  erhalten. Das folgende Schema der Bildungsweise des Rubrens soll die eindeutige Orientierung der Phenylringe verdeutlichen. Die mit A bezeichneten Ringe stammen aus dem Benzophenon, die mit B bezeichneten aus dem  $\omega$ -Bromstyrol.

Auf diese Weise wurde mit  $\omega$ -Bromstyrol und Benzophenon- $d_{10}$  Rubren- $d_{18}$  und mit  $\omega$ -Bromstyrol- $d_3$  und Benzophenon- $d_{10}$  Rubren- $d_{24}$  erhalten.

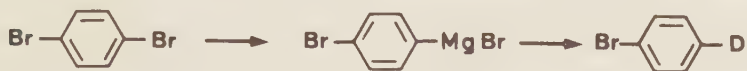


#### 4.1.2. 9.10-Diphenylanthracene

Die Synthese der deuterierten Diphenylanthracene erfolgte nach Reaktionstyp A. Anthrachinon wurde mit den entsprechend deuterierten Lithiumphenylen umgesetzt. Zur Vermeidung eines D/H-Austausches wurde die Hydrolyse der lithiumorganischen Verbindungen mit  $D_2O$  durchgeführt. Die Reduktion der gebildeten Dicarbinole mittels HJ/Eisessig<sup>16</sup> lieferte die DPAs I-III.



Das Brombenzol-d (für I) wurde durch Umsetzung von p-Dibrombenzol mit Magnesium im Molverhältnis 1:1 und anschließende Hydrolyse des p-Bromphenylmagnesiumbromids mit D<sub>2</sub>O erhalten:

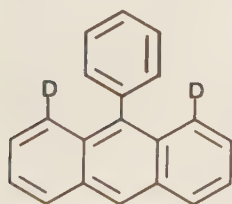


Brombenzol-d<sub>3</sub> (für II) wurde aus Anilin durch H/D-Austausch mittels D<sub>2</sub>O und anschließender Sandmeyer-Reaktion gewonnen.

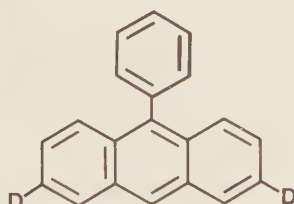
Brombenzol-d<sub>5</sub> (für III) ist käuflich (Merck-Katalog Nr. 3418).

#### 4.1.3. 9-Phenylanthracene

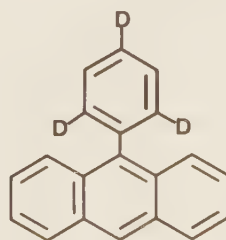
Die drei nachstehenden 9-Phenylanthracene I-III wurden ebenfalls nach Typ A hergestellt, weil nur diese Methode für die am Grundkörper deuterierten Verbindungen I und II zu einheitlichen Produkten führt.



I



II

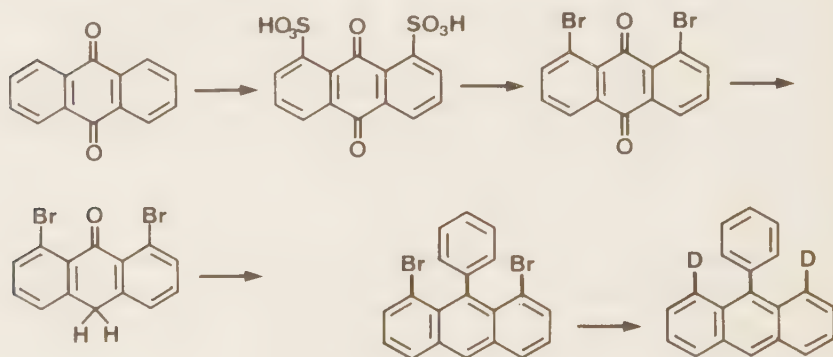


III

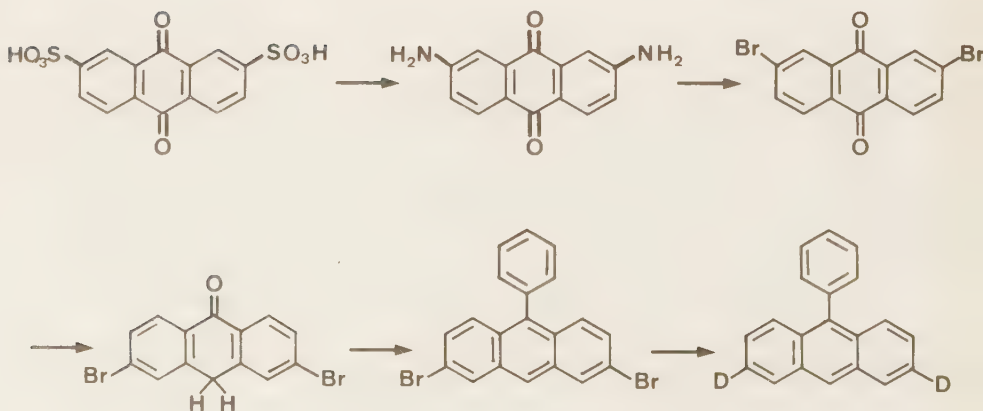
Erforderlich waren zur Darstellung von I und II Anthrone, bei denen jeweils zwei äquivalente Protonen z.B. durch Halogen substituiert sind, welches dann im letzten Reaktionsschritt durch Deuterium austauschbar sein sollte.

Es wurden zunächst die 1.8- und 2.7-Dichloranthrachinone hergestellt, in der Hoffnung, die nach Reduktion entstandenen entsprechenden Anthrone in einem Schritt durch Umsetzung mit überschüssigem Phenyllithium und anschließender Hydrolyse mit D<sub>2</sub>O zu den deuterierten 9PAS umsetzen zu können. Auf diese Weise wurden jedoch 9PAS erhalten, die nur wenig mehr als ein Deuteriumatom statt der erwarteten zwei enthielten. Es wurden daher halogenhaltige 9PAS synthetisiert, die in einer weiteren

Umsetzung in die Deuteriumderivate überführt werden könnten. Eine bekannte Methode, aus Halogenderivaten die Kohlenwasserstoffe herzustellen, ist die Reduktion mit  $\text{LiAlH}_4$ <sup>17</sup>. Dabei reagieren allerdings nur die Jodide und die Bromide. Konsequenterweise wurden die entsprechenden Dibromanthrone hergestellt, die allerdings dann mit Phenylmagnesiumbromid statt mit Phenyllithium umgesetzt werden mußten, um das Brom nicht anzugreifen. Die Synthesen von I und II wurden schließlich über folgende Zwischenprodukte durchgeführt:



Synthese von 9-PA-1.8-d<sub>2</sub>

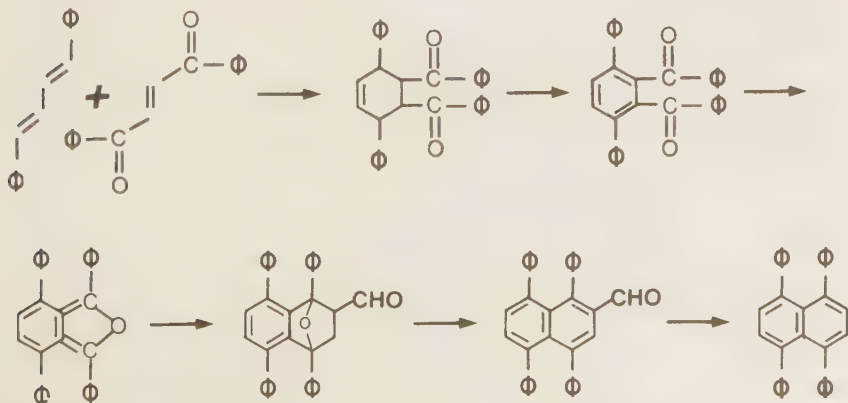


Synthese von 9-PA-3.6-d<sub>2</sub>

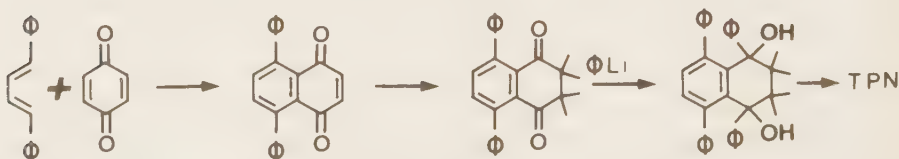
Ausgangsstoff war in beiden Fällen Anthrachinon aus dem durch Sulfonierung mit Oleum unter verschiedenen Bedingungen die 1.8.- bzw. die 2.7-Disulfonsäure erhältlich ist<sup>18</sup>. Die 1.8-Disulfonsäure läßt sich mit Brom im Bombenrohr zum 1.8-Dibromanthrachinon umsetzen<sup>18</sup>, während das 2.7-Derivat auf diese Weise ein Gemisch unterschiedlich bromierter Produkte liefert. Aus der 2.7-Disulfonsäure ist aber das 2.7-Diaminoanthrachinon erhältlich<sup>19</sup>, welches durch Diazotierung und nachfolgende Sandmeyer-Reaktion das 2.7-Dibromanthrachinon ergibt<sup>20</sup>. Die Reduktion zu den Anthronen wurde in beiden Fällen mit Aluminium-Pulver in konzentrierter Schwefelsäure durchgeführt<sup>21</sup>. Durch NMR-Shift-Messungen (Kap. 4.2.2.) konnte gezeigt werden, daß aus dem 1.8-Dibromanthrachinon auf diese Weise ausschließlich das 1.8-Dibromanthron und aus 2.7-Dibromanthrachinon ausschließlich das 3.6-Dibromanthron entsteht. Die Dichloranthrachinone verhalten sich bei dieser Reduktion analog. Die Dibromanthrone wurden dann mit Phenylmagnesiumbromid zu dem Dibrom-9-phenylantracenen umgesetzt. Bei Anwendung der zweifachen molaren Menge an Phenylmagnesiumbromid in Benzol erhält man dabei direkt das entsprechende 9PA. Analog zur Reduktion mit  $\text{LiAlH}_4$  wurden schließlich mit  $\text{LiAlD}_4$  in THF die Dideutero-9PAs hergestellt. Die Verbindung III wurde durch Reaktion von Anthron mit dem entsprechend deuterierten Phenyllithium erhalten.

#### 4.1.4. 1.4.5.8-Tetraphenyl-naphthalin

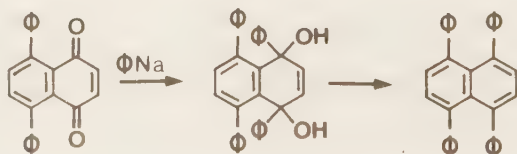
Über die Darstellung von TPN wurde erstmals 1964 von E.D.Bergmann berichtet<sup>22</sup>:



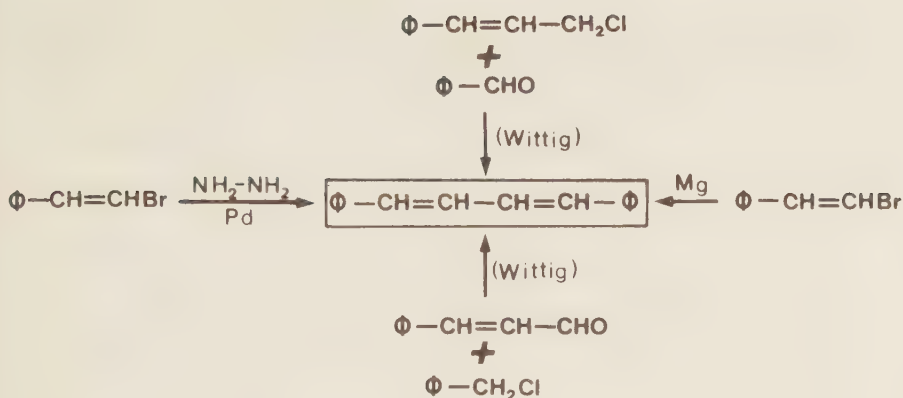
Ausgehend von Diphenylbutadien und Dibenzoyläthylen führt sie über sechs Stufen mit jeweils ca. 50% Ausbeute zum TPN. Zur Synthese von deuterierten Spezies ist diese Vorschrift wenig geeignet, da auch der Weg zu den Ausgangsstoffen nur über mehrere Stufen mit zum Teil geringen Ausbeuten möglich ist. Ebenfalls 1964 berichten Dufraisse und Lepage<sup>23</sup> über eine Darstellung des TPN, leider ohne Angaben über Versuchsbedingungen und Ausbeute. Sie gingen aus von 1.4-Diphenylbutadien, aus dem mit p-Benzochinon 5.8-Diphenylnaphthochinon(1.4) erhältlich ist<sup>24</sup>. Dieses ergibt mit Phenyllithium nicht das gewünschte phenylierte Produkt; erst das in 2.3-Stellung hydrierte Chinon reagiert mit Phenyllithium. Durch anschließende Wasserabspaltung gelangten die Autoren zum TPN.



Die Hydrierung des Diphenylnaphthochinons wurde mit Zinn(II)-chlorid in HCl/Eisessig durchgeführt, das sind Bedingungen unter denen ein D/H-Austausch sehr wahrscheinlich ist. Daher wurde versucht, diese Stufe zu umgehen. Mit Phenylnatrium in Benzol gelang die direkte Phenylierung des Diphenylnaphthochinons.

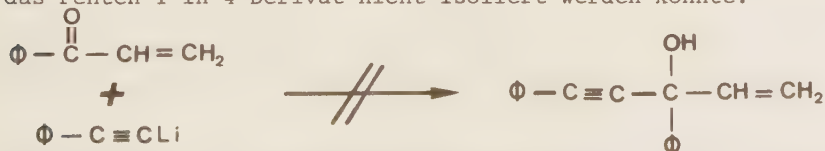


Um zu deuterierten Derivaten zu gelangen, ist auch hier deuteriertes 1.4-Diphenylbutadien erforderlich, für das nachstehend einige Bildungsweisen aufgeführt sind.<sup>25-27</sup>

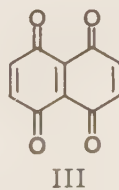
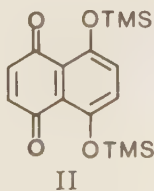
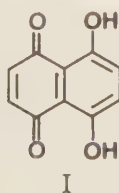


Die Ausbeuten dieser Reaktionen liegen zwischen 20 und 50%. Bedenkt man dazu, daß Ausgangsstoffe für die Synthese nur deuteriertes Anilin bzw. Benzol oder Toluol sein können, erkennt man die hohen Kosten einer solchen Synthese. Aus diesem Grunde wurde die Darstellung deuterierter TPNs vorerst zurückgestellt.

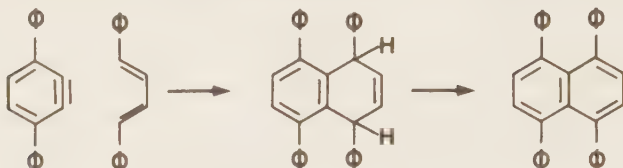
An Versuchen, TPN auf anderen Wegen darzustellen, hat es nicht gefehlt; sie verliefen allerdings sämtlich negativ. Ein Versuch TPN als niederes Homologes des Rubrens auf analoge Weise aus Lithiumphenylacetylid und Acrylophenon und anschließende Kondensation darzustellen, scheiterte daran, daß das Penten-1-in-4-Derivat nicht isoliert werden konnte.



Naphthazarin(I), sein Trimethylsilylderivat(II) und 1.4.5.8-Naphthodichinon(III) reagieren nicht mit Phenylmagnesiumbromid, Phenyllithium und Phenylnatrium. Es wurden Versuche in Diäthyläther, THF, Benzol und n-Dibutyläther als Lösungsmittel gemacht.



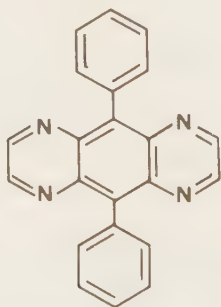
Die Diels-Alder-Reaktion von 1.4-Diphenyl-Arin mit 1.4-Diphenylbutadien nach dem Schema



führt sehr wahrscheinlich nicht zu dem gewünschten Addukt. Da einerseits die Darstellung des Diphenylarins ziemlich aufwendig ist, und andererseits die Phenylsubstituenten keinen großen Einfluß auf die Reaktivität des Arins haben dürften, wurden unter verschiedenen Bedingungen Versuche mit unsubstituiertem Arin gemacht, die sämtlich erfolglos verliefen.

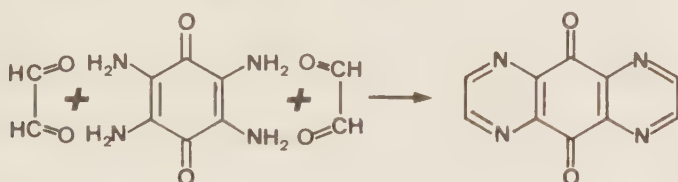
#### 4.1.5. Versuche zur Darstellung eines Tetraazadiphenylanthracens

Nachdem eine Reihe phenylsubstituierter kondensierter Aromaten vorlag, schien es sinnvoll, auch an einer Verbindung ähnlicher Struktur den Phenylhyperkonjugationseffekt zu studieren. Im Vergleich zum DPA wäre das 1.4.5.8-Tetraaza-DPA von Interesse.



Die Stickstoffatome an Stelle der C-H-Gruppen sollten einen geringeren sterischen Einfluß auf die Phenylsubstituenten haben, d.h. der Verdillungswinkel sollte hier kleiner sein.

Analog zur Synthese von DPA wurde versucht, durch Phenylierung des vorstehenden Chinons zum gewünschten Produkt zu gelangen. Das bis dahin literaturunbekannte 1.4.5.8-Tetraazaanthrachinon wurde durch Kondensation von Tetraaminobenzochinon und Glyoxal in Äthanol erhalten:



Mit Phenylmagnesiumbromid reagiert das Chinon überhaupt nicht, bei der Reaktion mit Phenyllithium bzw. Phenylnatrium wurden neben verschiedenen Terphenylen nur Produkte gefunden, bei denen das kondensierte System nicht mehr vorhanden ist.

## 4.2. Spektroskopische Untersuchungen der dargestellten Verbindungen

### 4.2.1. Massenspektroskopie

Aromatische Kohlenwasserstoffe zeigen wegen ihres resonanzstabilisierten  $\pi$ -Systems eine hohe Bildungstendenz der Molekülradikationen. Auch bei phenylsubstituierten Aromaten ist der Molpeak ( $M^+$ ) in der Regel der intensivste Peak. Für die Bestimmung des Deuterierungsgrades ist dieses von Bedeutung, da sie nur auf Grund des Molpeaks vorgenommen werden kann. Bei den Standard-Spektren, die durch Elektronenstoßionisation bei 70eV aufgenommen wurden, treten neben dem ( $M^+$ )-Peak die natürlichen  $^{13}\text{C}$ -Satelliten auf, aber auch eine Anzahl von Fragmentationen ( $M-1$ )<sup>+</sup>, ( $M-2$ )<sup>+</sup>, ( $M-3$ )<sup>+</sup> usw. von stark abnehmender Intensität. Zur Bestimmung des Deuterierungsgrades sind solche Spektren nicht geeignet, da nicht zu unterscheiden ist, ob ein ( $M-1$ )<sup>+</sup>-Peak ein Fragmentpeak (Wasserstoffabspaltung) ist, oder ob dieser Peak das Molekülradikation eines um ein D ärmeren Moleküls ist. Aus diesem Grunde wurden Spektren bei verminderter Elektronenenergie aufgenommen. An den undeuterten Verbindungen zeigte sich nämlich, daß unterhalb einer Anregungsenergie von 30eV keine Dehydrierungen mehr auftreten. Unter der Voraussetzung, daß auch bei den deuterierten Verbindungen unterhalb von 30eV keine H-Abspaltung stattfindet, sind auftretende ( $M-1$ )<sup>+</sup>-Peaks eindeutig als Molpeaks einer um ein Deuteriumatom ärmeren Spezies anzusehen. Eine Abspaltung von D kann sicher ausgeschlossen werden, da Bindungen, die von einem schweren Isotop ausgehen, stärker sind als Bindungen des leichteren Isotops. Bei H/D mit einem Unterschied von 100% der Atomgewichte ist dieser Isotopeneffekt besonders groß. Sollten bei den Aufnahmen der deuterierten Verbindungen dennoch H-Abspaltungen auftreten, so geht das bei der Berechnung des Deuterierungsgrades zu dessen Ungunsten ein; es kann hier also mit Recht von einem Mindest-Deuterierungsgrad gesprochen werden. Am Beispiel der deuterierten Diphenylanthracene soll im folgenden die Anwendung der Massenspektroskopie zur Bestimmung des Deuterierungsgrades demonstriert werden. Bei der Berechnung wurde die natürliche Häufigkeit des Deuteriums, die ca. 0,015% beträgt, nicht berücksichtigt, da sie einerseits

unterhalb der Reproduzierbarkeit der mit einem Lichtpunkt-schreiber registrierten Intensitäten und andererseits weit unterhalb des Meßfehlers bei der Bestimmung der Peakhöhen liegt. Die natürliche Häufigkeit von  $^{13}\text{C}$  beträgt ca. 1,12%. Wenn bei den DPAs, deren C-Zahl 26 beträgt, der Molpeak gleich 100% gesetzt wird, sollte der  $(\text{M}+1)^+$ -Peak eine Intensität von  $26 \cdot 1,12 = 29\%$  haben. Beim Ausmessen der Peakhöhen wurde ein Meßfehler von  $\pm 1\%$  angenommen; in die Berechnung wurden daher nur diejenigen Meßwerte einbezogen, bei denen der  $(\text{M}+1)^+$ -Peak eine Intensität von  $29 \pm 1\%$  aufweist. Niedrigere Intensitäten als 28% wurden nicht gefunden, höhere Intensitäten können durch die für aromatische Systeme charakteristischen Hydrierungsreaktionen durch  $\text{H}_2\text{O}$  im Spektrometer erklärt werden. In der Tabelle 1 sind alle Meßwerte für die DPAs aufgeführt.

Die Berechnung des Deuterierungsgrades wurde wie folgt ausgeführt: Die Summe der Intensitäten von  $\text{M}^+$  und  $(\text{M}-1)^+$  wurden gemittelt und gleich 100 gesetzt. Dies entspricht der Häufigkeit der Moleküle der Summenformel  $\text{C}_{26}\text{H}_x\text{D}_y$  und  $\text{C}_{26}\text{H}_{x+1}\text{D}_{y-1}$ . Andere Moleküle mit geringerem D-Gehalt kommen nicht vor, da keine  $(\text{M}-2)^+$ -Peaks auftreten. Teilt man die Summe der Intensitäten durch 100, so erhält man den Prozentanteil der Moleküle der Summenformel  $\text{C}_{26}\text{H}_x\text{D}_y$ . Die Differenz zu 100 ist der Prozentanteil der Moleküle der Summenformel  $\text{C}_{26}\text{H}_{x+1}\text{D}_{y-1}$ . Für  $\text{C}_{26}\text{H}_{16}\text{D}_2$  ergibt sich somit:

$$\frac{100}{107,1} = 0,9337 \quad \begin{array}{ll} 93\% & \text{C}_{26}\text{H}_{16}\text{D}_2 \\ 7\% & \text{C}_{26}\text{H}_{17}\text{D} \end{array}$$

Der Deuterierungsgrad ergibt sich aus der Summe der gefundenen D-Atome dividiert durch die Anzahl der möglichen D-Atome:

$$\begin{array}{l} 93\% \cdot 2 = 186 \\ 7\% \cdot 1 = \frac{7}{193:2} = 96,5\% \end{array}$$

Analog gilt für  $\text{C}_{26}\text{H}_{12}\text{D}_6$ :

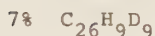
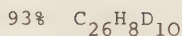
$$\begin{array}{ll} \frac{100}{105,8} = 0,9452 & \begin{array}{ll} 94,5\% & \text{C}_{26}\text{H}_{12}\text{D}_6 \\ 5,5\% & \text{C}_{26}\text{H}_{13}\text{D}_5 \end{array} \\ 94,5 \cdot 6 = 567 & \\ 5,5 \cdot 5 = \frac{27,5}{594,5:6} = 99,1\% & \end{array}$$

| $C_{26}H_{18}$ |     |                    |                  |                    | $C_{26}H_{16}D_2$ |     |                    |                  |                    | $C_{26}H_{12}D_6$ |     |                    |                  |                    | $C_{26}H_8D_{10}$ |     |                    |                  |                    |
|----------------|-----|--------------------|------------------|--------------------|-------------------|-----|--------------------|------------------|--------------------|-------------------|-----|--------------------|------------------|--------------------|-------------------|-----|--------------------|------------------|--------------------|
| eV             | °C  | (M-1) <sup>+</sup> | (M) <sup>+</sup> | (M+1) <sup>+</sup> | eV                | °C  | (M-1) <sup>+</sup> | (M) <sup>+</sup> | (M+1) <sup>+</sup> | eV                | °C  | (M-1) <sup>+</sup> | (M) <sup>+</sup> | (M+1) <sup>+</sup> | eV                | °C  | (M-1) <sup>+</sup> | (M) <sup>+</sup> | (M+1) <sup>+</sup> |
| 17,5           | 200 | 0                  | 100              | 31                 | 17,5              | 180 | 7                  | 100              | 29                 | 16,5              | 200 | 7                  | 100              | 30                 | 16,2              | 200 | 10                 | 100              | 33                 |
| 18,5           | 180 | 0                  | 100              | 32                 | 17,5              | 180 | 7                  | 100              | 32                 | 17,5              | 200 | 6                  | 100              | 31                 | 16,2              | 220 | 7                  | 100              | 29                 |
| 20             | 180 | 0                  | 100              | 28                 | 20                | 160 | 7                  | 100              | 30                 | 18,7              | 200 | 5                  | 100              | 28                 | 17,5              | 180 | 8                  | 100              | 29                 |
| 22,5           | 170 | 0                  | 100              | 29                 | 20                | 180 | 8                  | 100              | 31                 | 20                | 180 | 6                  | 100              | 29                 | 18,7              | 180 | 7                  | 100              | 28                 |
| 22,5           | 180 | 0                  | 100              | 31                 | 22,5              | 160 | 7                  | 100              | 30                 | 22,5              | 150 | 4                  | 100              | 30                 | 20                | 180 | 7                  | 100              | 28                 |
| 25             | 150 | 0                  | 100              | 29                 | 22,5              | 160 | 8                  | 100              | 32                 | 25                | 115 | 7                  | 100              | 30                 | 22,5              | 150 | 7                  | 100              | 28                 |
| 27,5           | 150 | 0                  | 100              | 31                 | 25                | 160 | 8                  | 100              | 29                 | 25                | 150 | 6                  | 100              | 29                 | 25                | 150 | 8                  | 100              | 28                 |
| 30             | 150 | 0                  | 100              | 33                 | 27,5              | 140 | 8                  | 100              | 29                 | 27,5              | 150 | 9                  | 100              | 32                 |                   |     |                    |                  |                    |

Tabelle 1 : Aufnahmebedingungen und Intensitäten der Massenspektren der Diphenylanthracene.

und für  $C_{26}H_8D_{10}$ :

$$\frac{100}{107,3} = 0,9320$$



$$93 \cdot 10 = 930$$

$$7 \cdot 9 = \underline{63}$$

$$993:10=99,3\%$$

Auf analoge Weise wurden die Deuterierungsgrade der Rubrene und der 9-Phenylanthracene bestimmt.

Rubren- $d_{18}$ : 99,4%

Rubren- $d_{24}$ : 99,6%

9-PA-2'.4'.6'- $d_3$ : 98,2%

9-PA-1.8- $d_2$ : 86,5%

9-PA-3.6- $d_2$ : 94,0%

Für die so berechneten unterschiedlichen Deuterierungsgrade der dargestellten Verbindungen gibt es verschiedene Erklärungen. Allgemein kann gesagt werden, daß der Deuterierungsgrad größer wird, je mehr D-Atome maximal in einem Molekül vorhanden sind. Dieses liegt an der Definition des Deuterierungsgrades, der ja das Verhältnis der Anzahl der maximalen zur Anzahl der tatsächlich vorhandenen D-Atome angibt. Enthält ein Molekül maximal ein D-Atom, so beträgt der Deuterierungsgrad 90%, wenn 10% undeuterierte Verbindung darin enthalten sind. Sind ebenfalls 10% einer um ein D ärmeren Spezies in einem Molekül mit maximal 10 D-Atomen enthalten, so beträgt der Deuterierungsgrad 99%.

Bei den Rubrenen ist der Deuterierungsgrad am höchsten; er entspricht dem der Ausgangsstoffe Benzol und Anilin, so daß man sagen kann, während der Synthese hat kein Austausch stattgefunden.

Bei den Diphenylanthracenen macht sich einerseits der Effekt der geringeren Zahl der D-Atome bemerkbar, andererseits stammen die deuterierten Brombenzole, mit denen die Synthese durchgeführt wurde, aus verschiedenen Quellen. Brombenzol- $d_1$  wurde aus p-Dibrombenzol hergestellt, welches wahrscheinlich

im geringen Maße Brombenzol enthielt, Brombenzol- $d_3$  wurde aus Anilin hergestellt, Brombenzol- $d_5$  von der Firma E. Merck, Darmstadt bezogen.

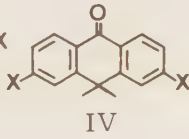
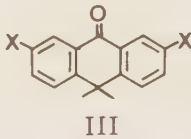
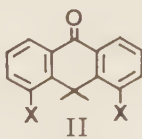
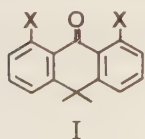
Die Deuterierungsgrade der 9-Phenylantracene sind wegen der geringen D-Zahl erwartungsgemäß kleiner. Im Falle des 9PA- $d_3$ , welches unter Verwendung des gleichen Brombenzols- $d_3$  dargestellt wurde wie das DPA- $d_6$ , beträgt der Unterschied aus diesem Grunde 1%. Die am Anthracenring deuterierten 9PAs wurden unter gleichen Bedingungen mittels  $LiAlD_4$  deuteriert. Da in beiden Fällen die Vorstufen analysenrein waren, kann eine Erklärung für das unterschiedliche Ergebnis nur an der Vorgeschichte des Reagenz liegen; beim höher Deuterierten wurde die Originalpackung unmittelbar vor dem Versuch geöffnet, während im anderen Fall das  $LiAlD_4$  aus einer anderen, zwar gut verschlossenen, aber bereits längere Zeit im Labor stehenden angebrochenen Packung entnommen wurde.

#### 4.2.2. Kernresonanzspektroskopie

Die NMR-Spektroskopie mit ihren vielfältigen Techniken ist eine wertvolle Methode der Strukturaufklärung. Zur Konstitutionsermittlung der Reduktionsprodukte der Dihalogenanthrachinone wurden NMR-Messungen unter Zusatz von paramagnetischem Verschiebungsreagenz durchgeführt.

Der massenspektroskopisch bestimmte totale Deuterierungsgrad macht im allgemeinen keine Aussage über die Position der Deuteronen innerhalb des Moleküls. Daher wurden  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren aufgenommen. Am Beispiel der Diphenylanthracene wurde gezeigt, daß mit Hilfe der Deuterium-Rauschentkopplung eine eindeutige Zuordnung der deuterierten Positionen möglich ist. Aus den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren wurde außerdem der Verdünnungswinkel bestimmt. Ferner wurden  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren der deuterierten DPAs aufgenommen, mit deren Hilfe eine eindeutige Zuordnung der C-Signale vorgenommen werden konnte. Die bisherige Interpretation<sup>28</sup> wurde damit korrigiert.

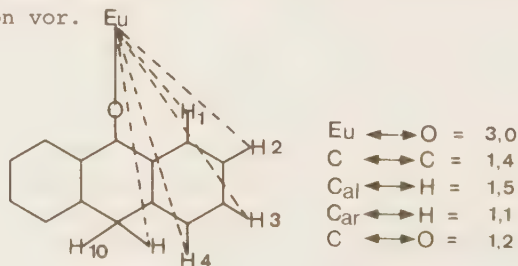
Konstitution der Dihalogenanthrone: Bei der Reduktion der 1.8- bzw. 2.7-Dihalogenanthrachinone können jeweils zwei verschiedene Anthrone (I, II bzw. III, IV) oder ein Gemisch beider entstehen.



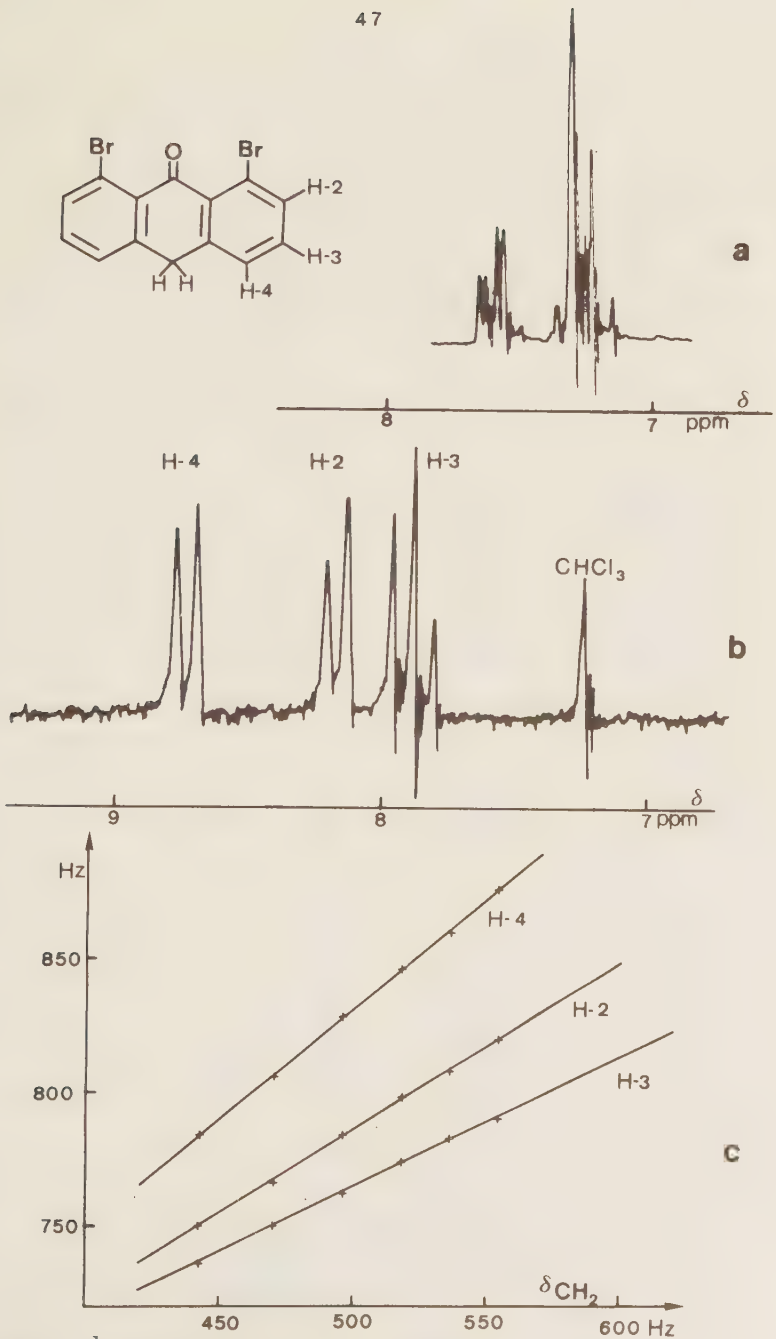
Da das Halogen in einem weiteren Reaktionsschritt durch Deuterium substituiert werden sollte, war es von entscheidender Bedeutung, die Konstitution der Reaktionsprodukte zu kennen. Das Verschiebungsreagenz  $\text{Eu}(\text{fod})_3$  bildet über das koordinativ nicht abgesättigte Zentralatom  $\text{Eu}(\text{III})$  mit organischen Lewis-Basen (bei den Anthronen die Keto-Funktion) schwache Komplexe. Durch das Europiumion erfahren die Protonen der organischen Verbindungen charakteristische paramagnetisch induzierte Verschiebungen. Die Größe dieser Verschiebungen ist in erster Linie durch die Geometrie der Komplexe bestimmt, ihr Betrag ist proportional  $\frac{1}{R^3}$ , wobei R der Abstand zwischen Zentralatom und einem entsprechenden Proton im gebildeten lockeren Additionskomplex ist. Nach einem von

K.Roth und D.Rewicki<sup>29</sup> beschriebenen Verfahren kann auf Grund einer Reihe von Spektren, die mit zunehmenden Mengen an Verschiebungsreagenz aufgenommen wurden, entschieden werden erstens, ob eine einheitliche Verbindung, und zweitens, welche Struktur bei einem Isomerengemisch vorliegt. Abbildung 8 zeigt die Anwendung dieses Verfahrens am Beispiel des Reduktionsproduktes von 1.8-Dibromanthrachinon. Oben (a) ist die Gruppe der aromatischen Protonen des normalen Spektrums abgebildet, darunter (b) der gleiche Teil des Spektrums nach Zugabe von  $\text{Eu}(\text{fod})_3$ . Hier sind nur drei Signalgruppen zu sehen, nämlich die Dubletts der Protonen H-2 und H-4 und das Triplett des H-3, jeweils mit der gleichen Kopplungskonstanten. Daraus ist zu schließen, daß eine einheitliche Verbindung vorliegt und daß die drei Protonen benachbart sind. In Abb. 8 (c) ist die Verschiebung dieser Protonen gegen die Verschiebung der  $\text{CH}_2$ -Gruppe bei verschiedenen Mengen an  $\text{Eu}(\text{fod})_3$  aufgetragen.

Aus der einfachen Zeichnung (siehe unten) eines angenommenen Anthron- $\text{Eu}(\text{fod})_3$ -Komplexes mit den angegebenen Bindungslängen in Angström wurden die Entfernungen des Zentralatoms zu den verschiedenen Protonen gemessen. In der folgenden Tabelle sind die paramagnetischen Verschiebungen auf Grund der Proportionalität  $\frac{3\cos^2\theta-1}{R^3}$  berechnet; sie entsprechen den Steigungen der Geraden in Abb. 8 (c). Neben den berechneten Steigungen sind die gemessenen Steigungen für Anthron und Dibromanthron aufgeführt. Daraus geht hervor, daß in dem untersuchten Dibromanthron in Position 1 kein Proton vorhanden sein kann, da die Steigung dieser Geraden sich um fast eine Größenordnung von den anderen unterscheidet. Es liegt also eindeutig das 1.8-Dibromanthron vor.



| Position | R  | $\theta$ | $\frac{3\cos^2\theta-1}{R^3}$ | ber. | Anthron<br>gem. | DiBr-Anthron<br>gem. |
|----------|----|----------|-------------------------------|------|-----------------|----------------------|
| 1        | 39 | 38,0     | 0,01450                       | 3,86 | 2,36            | —                    |
| 2        | 63 | 46,5     | 0,00179                       | 0,48 | 0,26            | 0,62                 |
| 3        | 82 | 34,0     | 0,00190                       | 0,51 | 0,17            | 0,48                 |
| 4        | 84 | 16,5     | 0,00299                       | 0,80 | 0,52            | 0,83                 |
| 10       | 81 | 0        | 0,00376                       | 1,00 | 1,00            | 1,00                 |



**Abb. 8**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des 1,8-Dibromanthrachinons in  $\text{CDCl}_3$  (a), die gleiche Lösung mit Shift-Reagenz  $\text{Eu(fod)}_3$  (b). Chemische Verschiebungen bei verschiedenen Mengen an  $\text{Eu(fod)}_3$  (c).

$^1\text{H}$ -NMR-Spektren der DPAs: Wird ein Wasserstoffatom durch Deuterium ersetzt, entfällt innerhalb des Protonenspektrums das Signal des substituierten Protons, so daß aus der chemischen Verschiebung und dem Integral der intensitätsreduzierten Linie auf den spezifischen und totalen Deuterierungsgrad geschlossen werden kann. Die Nachweisgrenze von Protonen liegt allerdings wegen des geringen Signal/Rauschverhältnisses nur bei etwa 5%. Die Abbildungen 9 und 10 zeigen die Spektren des undeutერიerten und der teildeuterierten DPAs zum Teil mit dem deuteriumrauschentkoppelten Spektren ( $\text{H}\{\text{D}\}$ ), bei denen die sich im wesentlichen als Linienverbreiterungen auswirkenden H-D-Kopplungen wegfallen. Das Spektrum des undeutერიerten DPA zeigt das für den Anthracen-Grundkörper typische AA'BB'-Muster sowie ein Multiplett der Protonen der äquivalenten Phenylringe. Im Spektrum des DPA- $\text{d}_{10}$  fehlt dieses Multiplett; damit ist die vollständige Deuterierung der Phenylsubstituenten bewiesen. Das deuteriumrauschentkoppelte Spektrum des DPA- $\text{d}_2$  zeigt im Vergleich mit dem für para-disubstituierte Benzolderivate typischen Werten ( $\delta_{\text{A}}=7,59$  ppm,  $\delta_{\text{B}}=7,49$ ;  $J_{\text{AB}}=8,5\text{Hz}$ ,  $J_{\text{AB}}'=0,5$ ,  $J_{\text{AA}}'=2,5$ ,  $J_{\text{BB}}'=2,3$ ) simulierte Spektrum eine hervorragende Übereinstimmung, so daß die Deuterierung der beiden para-Positionen gesichert ist (Abb.10).

Das Spektrum des DPA- $\text{d}_6$  schließlich zeigt neben den Anthracenprotonen nur ein Singulett bei 7,59 ppm, welches den Protonen 3' und 5' zuzuordnen ist. In Übereinstimmung damit steht die deutliche Verbreiterung dieser Linie im Spektrum des DPA- $\text{d}_2$  durch eine unaufgelöste H-D-Kopplung. Da die H-D-Kopplungen verglichen mit den entsprechenden H-H-Kopplungen um den Faktor 6,5 kleiner sind, kann nur die große ortho-Kopplung einen meßbaren Effekt verursachen.

$^{13}\text{C}$ -Spektren der DPAs: Die spezifisch deuterierten DPAs ermöglichten mit Hilfe der  $^{13}\text{C}$ -NMR eine eindeutige Signalzuordnung. Im protonenentkoppelten Spektrum des DPA ließ sich außer der Unterscheidung zwischen quartären und tertiären C-Atomen nur das tertiäre Kohlenstoffatom C-4' auf Grund der geringen Intensität zuordnen. Ein Vergleich mit dem  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -Spektrum des DPA- $\text{d}_2$  bestätigt diese Zuordnung. Die entkoppelten

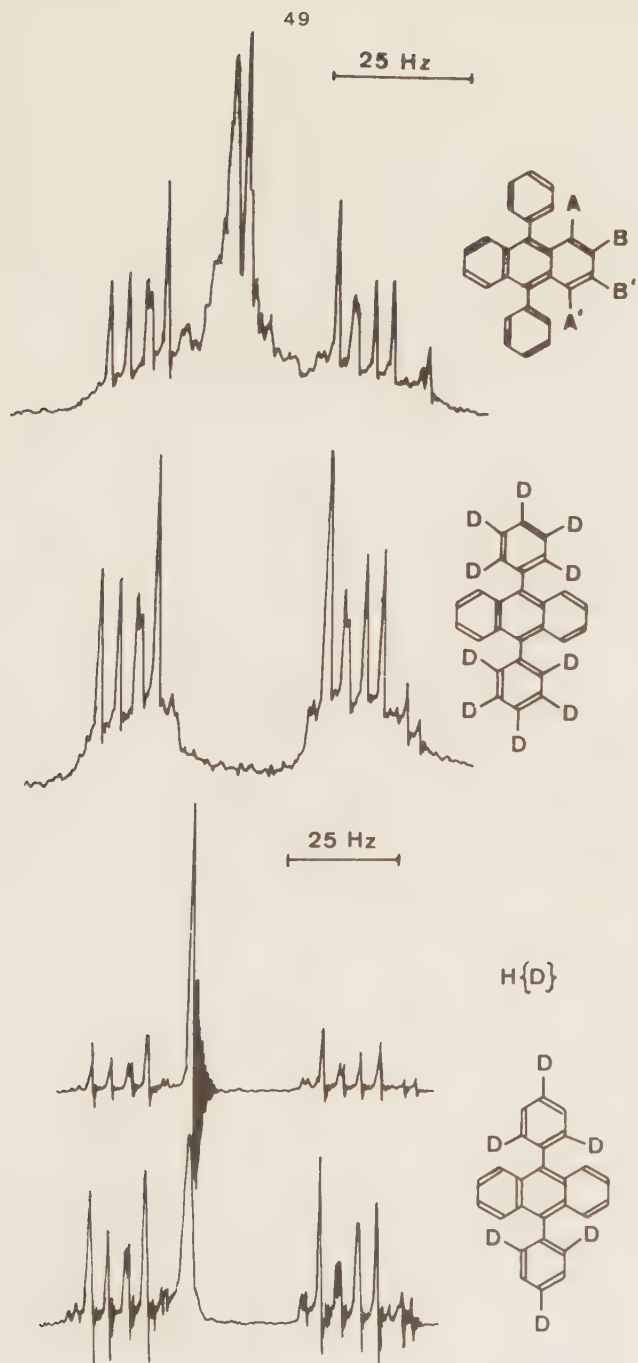
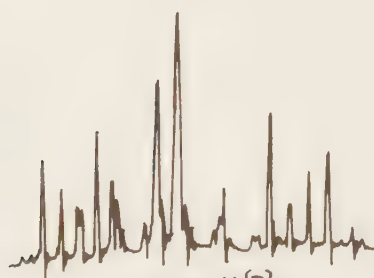
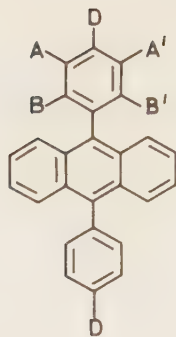
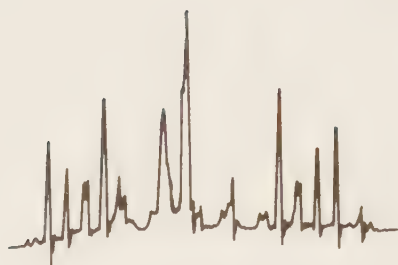
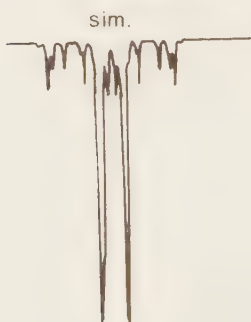


Abb. 9  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der nebenstehenden Verbindungen in  $\text{CDCl}_3$ .

exp.  $H\{D\}$ 

sim.

A A' B B'

$$\Delta \delta = 10 \text{ Hz}$$

$$J_{AB} = 8,5$$

$$J_{AB'} = 0,5$$

$$J_{AA'} = 2,5$$

$$J_{BB'} = 2,3$$

Abb.10  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren des DPA- $\text{d}_2$  (a), Deuterium-rausch-entkoppeltes Spektrum (b), mit den angegebenen Kopplungskonstanten simuliertes Spektrum (c).

Spektren des  $d_6$ - und  $d_{10}$ -DPA erlaubten zusätzlich die Bestimmung der chemischen Verschiebung der C-Atome 2' und 3' (siehe Abb.12 ). Somit waren noch die tertiären Kohlenstoffatome bei 126,90 und 124,94 ppm dem C-1 und C-2 und die quartären bei 139,09 und 137,09 den Positionen 1' und 9 zuzuordnen. Letzteres war auf Grund der Analyse der  $^1\text{H}$ -gekoppelten Spektren möglich. Das Signal bei 139,09 ppm ist im DPA-Spektrum ein Triplett von Triplets mit den für Benzol typischen Kopplungskonstanten von  $^2J_{\text{CH}}=1$  und  $^3J_{\text{CH}}=7,8$  Hz. Im Spektrum des DPA- $d_6$  tritt nur noch die größere meta-Kopplung auf, beim DPA- $d_{10}$  ist keine Kopplung mehr zu sehen; dieses Signal ist eindeutig dem Phenyl-Kohlenstoffatom C-1' zuzuordnen. Das andere quartäre C-Atom bei 137,09 ppm zeigt erwartungsgemäß in den  $^1\text{H}$ -gekoppelten Spektren aller DPAs ein Triplett, welches durch Kopplung des C-9 mit den Anthracenring-Protonen 1 und 8 zustande kommt. Die C-Atome 1 und 2 können ebenfalls auf Grund des  $^1\text{H}$ -gekoppelten Spektrums zugeordnet werden (Abb.11 ). Das Signal bei höherem Feld ist ein sauberes Dublett von Dubletts, während das Tieffeldsignal aus einem schlecht aufgelösten Dublett von "Triplets" besteht. Dieser Spektrenhabitus stimmt überein mit der von H.Günther am Anthracen gefundenen Aufspaltung<sup>30</sup>, wonach das Tieffeldsignal dem C-1 und das Hochfeldsignal dem C-2 zuzordnen ist. Unabhängig davon konnte durch  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  Off Resonance-Messungen am DPA- $d_{10}$  die gleiche Zuordnung getroffen werden.

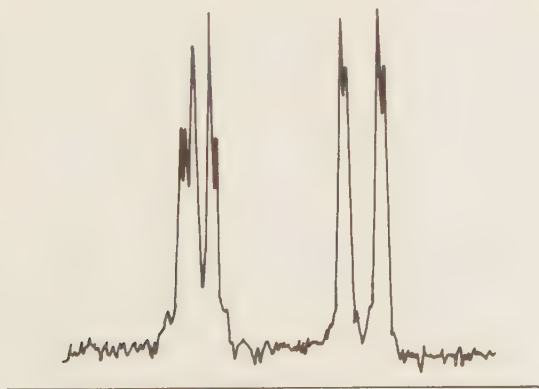


Abb.11 Ausschnitt aus dem Protonen-gekoppelten  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum des DPA.

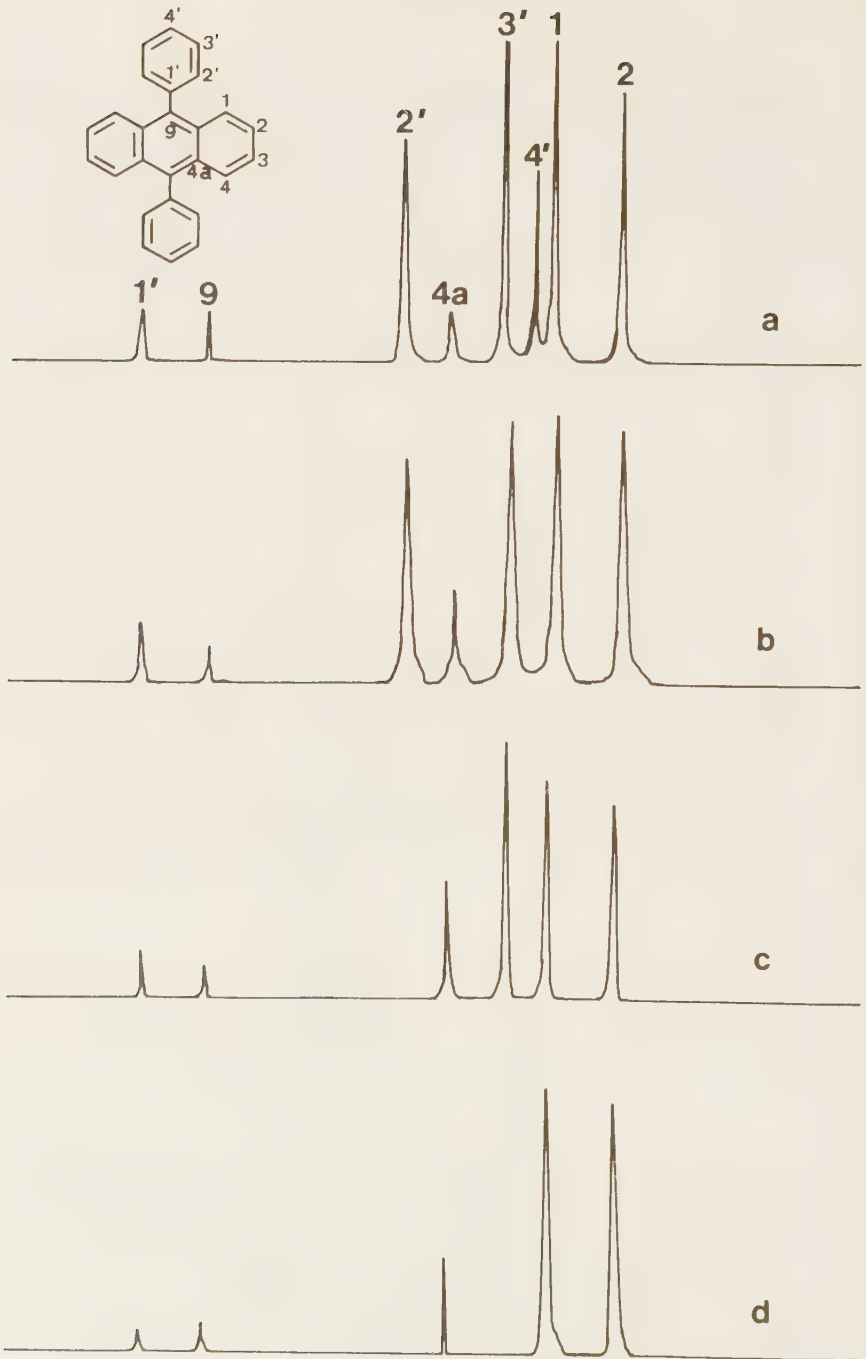


Abb. 12  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von DPA (a), DPA- $\text{d}_2$  (b), DPA- $\text{d}_6$  (c) und DPA- $\text{d}_{10}$  (d).

Ein Vergleich der chemischen Verschiebungen der Kohlenstoffatome im Anthracen, Biphenyl und Diphenylantracen<sup>31</sup> zeigt, daß die Signale des DPA nur geringfügig nach höherem Feld verschoben sind. Die chemische Verschiebung des Kohlenstoffs ist im Gegensatz zum Wasserstoff stark abhängig von der Elektronendichte ( $\Delta\delta_{\text{C}}=160, \Delta\delta_{\text{H}}=10$  ppm pro Elektron<sup>32</sup>). Aus den gemessenen C-Verschiebungen von weniger als 1 ppm ist zu schließen, daß die Elektronendichte im DPA praktisch die gleiche wie im Anthracen ist.

Bestimmung des Verdrillungswinkels: Wie die  $^{13}\text{C}$ -Spektren bewiesen haben, üben die Phenylsubstituenten des DPA auf die Elektronendichteverteilung im Anthracensystem keinen Einfluß aus, so daß die relative Hochfeldverschiebung der Protonen 1 und 2 von 0,25 ppm bzw. 0,05 ppm gegenüber Anthracen<sup>33</sup> allein auf den Anisotropieeffekt des Ringstroms der Phenylringe zurückgeführt werden muß. In Abb.13 ist der Zusammenhang zwischen dem Verdrillungswinkel der Phenylringe und der chemischen Verschiebung des H-1 auf der Grundlageder Ringstromdaten von Haigh und Mallion<sup>34</sup> unter Verwendung der Moleküldaten der Röntgenstrukturanalyse von Anthracen und Biphenyl dargestellt. Auf dieser Basis läßt sich der Verdrillungswinkel zu  $62^\circ$  bestimmen. Im Vergleich mit dem Winkel im Biphenyl ( $42^\circ$  in der Gasphase<sup>35</sup>) ist dieser größere Wert plausibel, da durch die Protonen des Anthracenringes eine zusätzliche sterische Hinderung bewirkt wird.

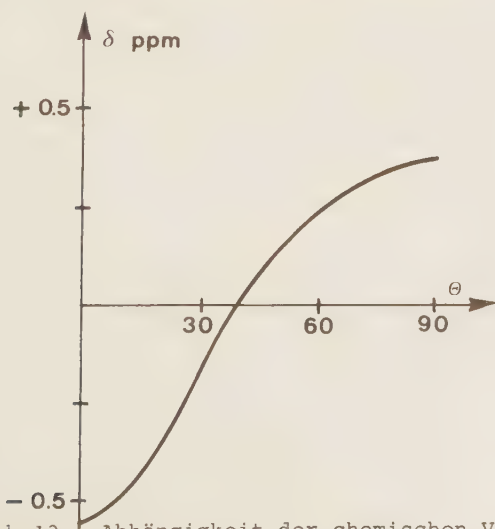


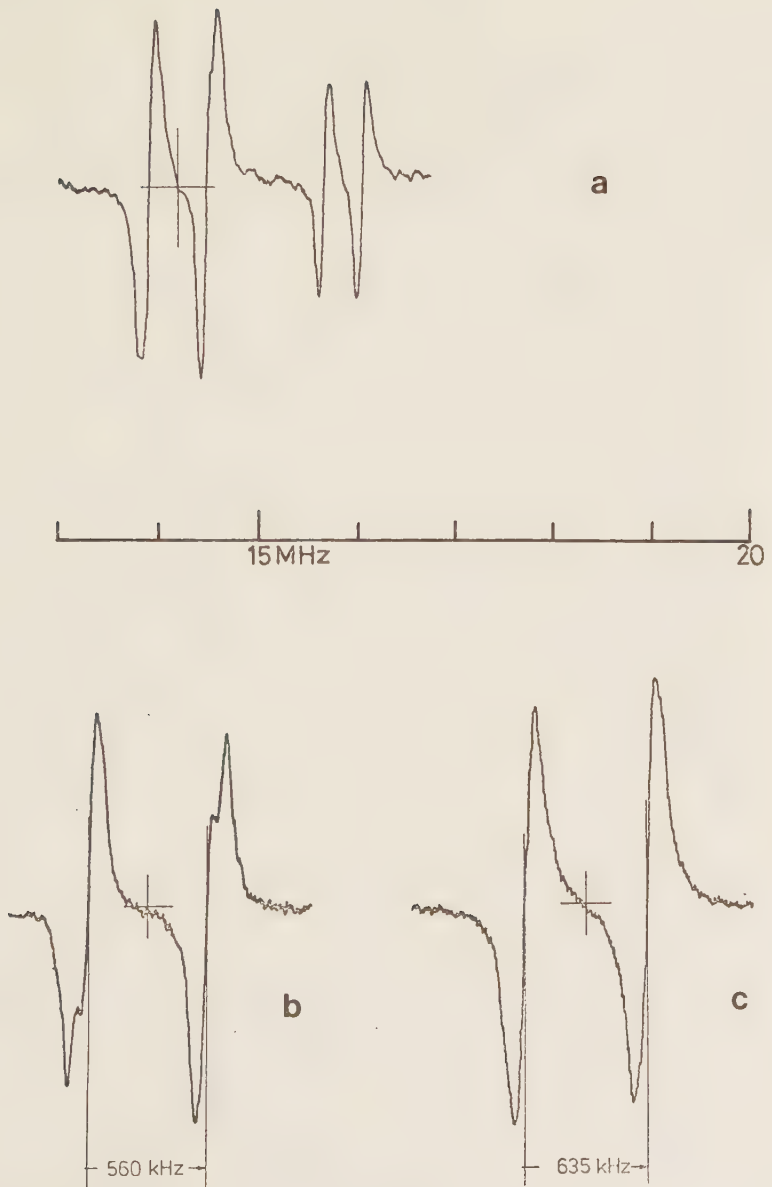
Abb.13 Abhängigkeit der chemischen Verschiebung des H-1 im DPA vom Verdrillungswinkel .

#### 4.2.3. EPR- und ENDOR-Spektroskopie

Von den dargestellten deuterierten und den undeuterierten Stamm-Verbindungen wurden EPR- bzw. ENDOR-Spektren der Radikationen in Lösung aufgenommen. Eine eindeutige Zuordnung der Protonen-HFS-Kopplungskonstanten zu den verschiedenen Molekülpositionen war in allen Fällen möglich; die mit den ermittelten Kopplungskonstanten simulierten EPR-Spektren zeigten stets eine ausgezeichnete Übereinstimmung mit den experimentellen Spektren. Relative Vorzeichenbestimmungen wurden am Rubren mit Hilfe von D-NMR-, am DPA und 9PA mit Hilfe von TRIPLE (Elektron-Kern-Kern)-Experimenten durchgeführt.

Rubrene: Über die Rubren-Radikationen liegt eine EPR-Untersuchung von Wheeler und Bard<sup>1</sup> vor. Die Simulation des Anionradikal-Spektrums zeigt jedoch gerade in den charakteristischen Randlinien keine Übereinstimmung mit dem experimentellen Spektrum. Die Zuordnung der Phenyl-Kopplungskonstanten dieser Autoren entspricht den berechneten Hückelschen Spindichten für einen Verdrillungswinkel von  $65^\circ$ . Danach ist die Spindichte der meta-Position nahezu Null, konsequenterweise wurde  $|a_H^{\text{meta}}|$  gleich Null angenommen. Das Protonen-ENDOR-Spektrum des Rubren- $d_{24}$  (Abb. 14c), welches Protonen ausschließlich in den meta-Positionen enthält, widerlegt diese Zuordnung in eindrucksvoller Weise. Die meta-Kopplung ist danach betragsmäßig sogar die größte der Phenylprotonen; die ortho- und para-Protonen-Kopplungskonstanten sind innerhalb der Linienbreite des ENDOR-Spektrums gleich. Eine Simulation des EPR-Spektrums des Anions zeigt eine ausgezeichnete Übereinstimmung mit dem experimentellen Spektrum<sup>36</sup>. Ein Vergleich der ENDOR-Spektren der deuterierten Rubrene (Abb. 14) zeigt, daß die beiden größten Kopplungen im Spektrum den Grundkörper-Protonen zugeordnet werden müssen.

D-NMR-Messungen am Anion des Rubren- $d_{18}$ <sup>36</sup> haben ergeben, daß eine der Phenylkopplungskonstanten ein positives Vorzeichen haben muß. Dieses stimmt überein mit den Ergebnissen der INDO-Rechnung am 1.3-Diphenylpropyl-Radikal, die für die



**Abb. 14** Protonen-ENDOR-Spektren des Rubren (a), Rubren- $d_{18}$  (b) und Rubren- $d_{24}$  (c).

meta-Kopplung ein positives Vorzeichen und für einen Winkel  $> 65^\circ$  den größten Betrag ergeben <sup>37</sup>.

Diphenylantracene: Von den aus Symmetriegründen zu erwartenden fünf verschiedenen HFS-Kopplungskonstanten sind aus dem ENDOR-Spektrum des DPA vier direkt zu entnehmen (Abb. 15 ). Die beiden großen Kopplungen sind wiederum, wie ein Vergleich mit dem Spektrum des Anthracens ergibt, den Grundkörper-Protonen zuzuordnen. Die Spektren der teildeutierten DPAs zeigen, daß in diesem Fall die meta-Kopplung betragsmäßig nicht mehr die größte ist. Die Simulationen der EPR-Spektren des Anions und Kations von DPA (Abb. 16 ) zeigt im Vergleich mit den experimentellen Spektren eine sehr gute Übereinstimmung, so daß die vorgenommene Zuordnung (siehe Tab. 2 ) als gesichert angesehen werden kann.

Durch TRIPLE-Resonanzexperimente konnte gezeigt werden, daß die Vorzeichen der beiden großen (Grundkörper-Protonen-) Kopplungen gleich und das der meta-Kopplung diesen entgegengesetzt ist; die ortho- und para-Kopplungskonstanten dagegen haben das gleiche Vorzeichen wie die der Grundkörper-Protonen. In der Regel haben große Kopplungskonstanten negative Vorzeichen; diese Regel konnte am Anthracen experimentell bestätigt werden <sup>38</sup>. Unter der Voraussetzung, daß die Phenylsubstituenten auf die Vorzeichen der Grundkörper-Kopplungen keinen Einfluß haben, kann geschlossen werden, daß die meta-Kopplung wie beim Rubren ein positives Vorzeichen hat. Die bisher in der Literatur übliche Zuordnung <sup>4-6</sup> muß auch im Fall des DPA revidiert werden.

9-Phenylantracene: Eine neuere ENDOR-Untersuchung von R. Biehl et al <sup>39</sup> enthält eine Analyse des 9-PA-Spektrums. Aufgrund einer Extended-Hückel-Rechnung wurde die meta-Kopplung des Phenylsubstituenten als die größte der Phenylkopplungen angenommen. Das ENDOR-Spektrum des in dieser Arbeit dargestellten 9PA-d<sub>3</sub> (Abb. 18) beweist jedoch, daß die meta-Kopplung die kleinere und betragsmäßig gleich der para-Kopplung ist. Dieses Beispiel einer Fehlinterpretation zeigt, daß allein die spezifische Deuterierung eine zuverlässige Zuordnung ermöglicht. Die Zuordnung der Grundkörper-Protonen konnte durch die ENDOR-Spektren von 9PA-1.8-d<sub>2</sub> und 9PA-3.6-d<sub>2</sub> (Abb. 17) bestätigt und damit end-

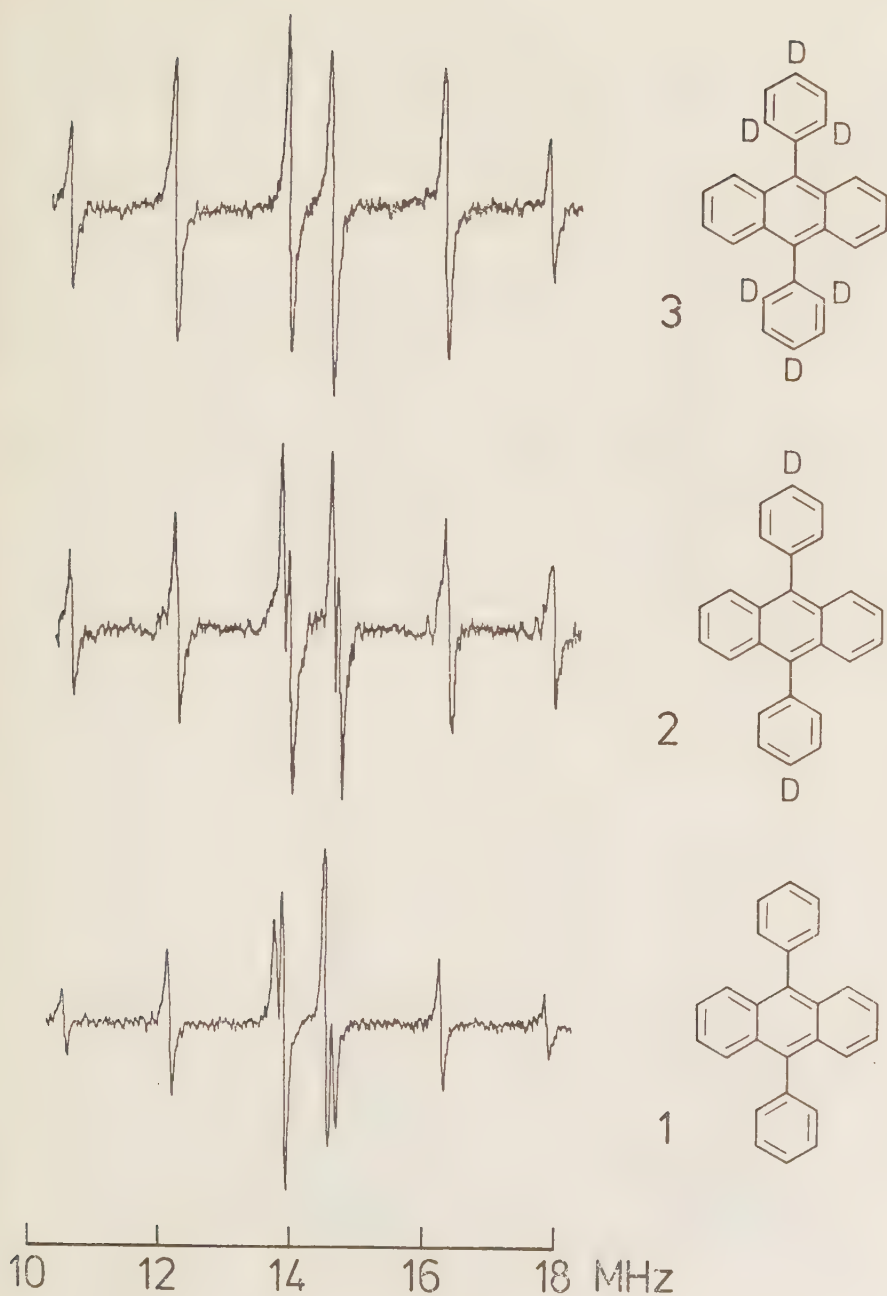


Abb.15 Protonen-ENDOR-Spektren der Anionen von DPA (1)  
DPA- $d_2$  (2) und DPA- $d_6$  (3).

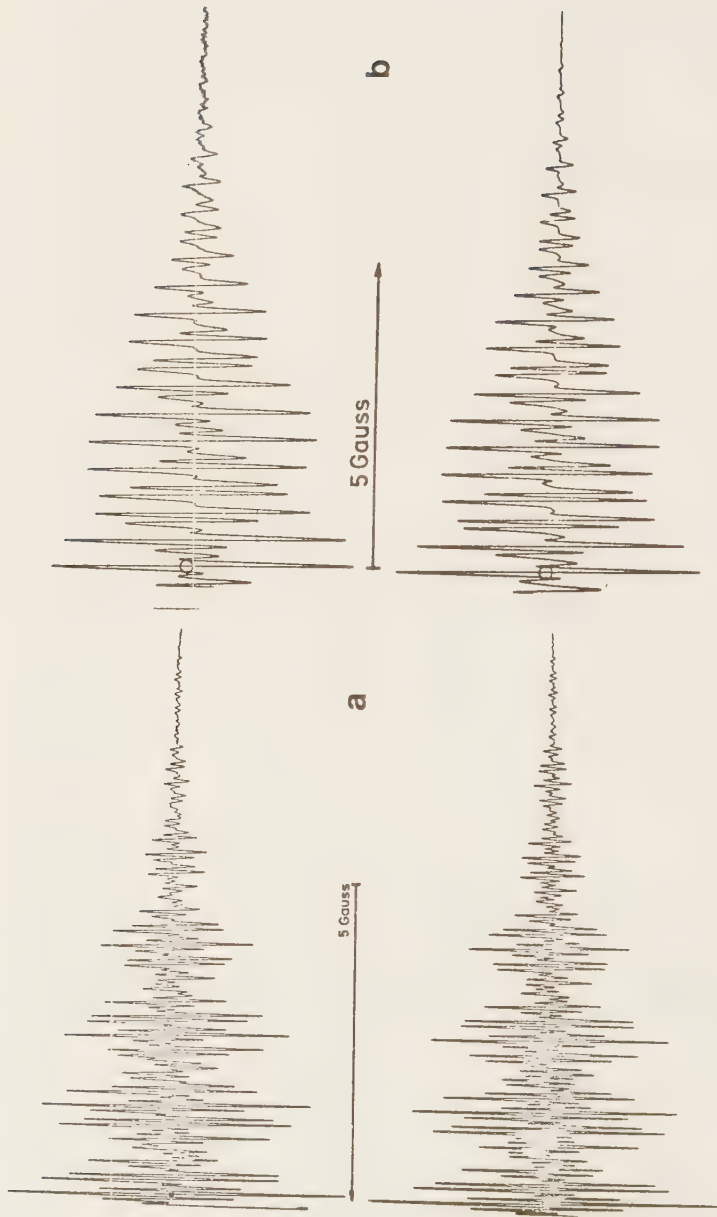


Abb. 16 Experimentelle (oben) und simulierte (unten) Spektren der Anionen (a) und der Kationen (b) von DPA.

gültig gesichert werden. Durch TRIPLE-Experimente wurde die meta-Kopplung wiederum als positiv identifiziert.

Tetraphenyl-naphthalin: EPR-HFS- und ENDOR-Spektren der TPN-Radikationen in Lösung sind bisher nicht literaturbekannt. Aufgrund der Symmetrie des Moleküls kann man vier verschiedene Kopplungen erwarten, nämlich eine für den Grundkörper und drei für die o-, m- und p-Protonen der Phenylsubstituenten. Das ENDOR-Spektrum des TPN (Abb. 19) zeigt jedoch fünf Linienpaare, so daß eine Inäquivalenz der ortho- und/oder meta-Protonen angenommen werden muß. Zur Analyse dieses Spektrums sind umfangreiche Untersuchungen notwendig, die den Rahmen dieser Arbeit übersteigen würden.

Eine Zusammenstellung aller experimentell bestimmten HFS-Kopplungskonstanten enthält die Tab. 2. Die Zuordnung der mit einem Stern versehenen Werte des 9PA-Kations ist nicht absolut sicher, da bei der Erzeugung des Kations in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bzw.  $\text{D}_2\text{SO}_4$  ein schneller quantitativer Austausch aller Grundkörper-Protonen bzw. -Deuteronen stattfand.

Auffällig an der Tabelle und allen drei Systemen gemeinsam ist das positive Vorzeichen der meta-Kopplungskonstanten. Die Beträge der Phenylprotonen-HFS-Kopplungskonstanten weisen folgende Reihenfolge auf:

für Rubren:  $|a_{\text{H}}^{\text{meta}}| > |a_{\text{H}}^{\text{ortho}}| = |a_{\text{H}}^{\text{para}}|$

für DPA und 9PA:  $|a_{\text{H}}^{\text{ortho}}| > |a_{\text{H}}^{\text{meta}}| = |a_{\text{H}}^{\text{para}}|$

In keinem Fall wurde also die "konventionelle" Reihenfolge

$$|a_{\text{H}}^{\text{para}}| > |a_{\text{H}}^{\text{ortho}}| > |a_{\text{H}}^{\text{meta}}|$$

gefunden.

Im Rahmen dieser Arbeit durchgeführte INDO-Rechnungen am 1.3-Diphenylpropylradikal - als Strukturelement des Rubrens - und am Benzylradikal - als Baustein des DPA und 9PA - geben in der Tendenz die gemessenen Werte wieder<sup>37</sup>.

Eine denkbare direkte Wechselwirkung der  $\pi$ -Systeme der gegenüberliegenden Phenylsubstituenten am Rubren kann, wie die Rechnung eindeutig ergeben hat, vernachlässigt werden, so daß die beobachtete Spindichte-Verteilung in den Phenylringen ausschließlich auf  $\pi$ - $\sigma$ -Delokalisation zurückzuführen ist.

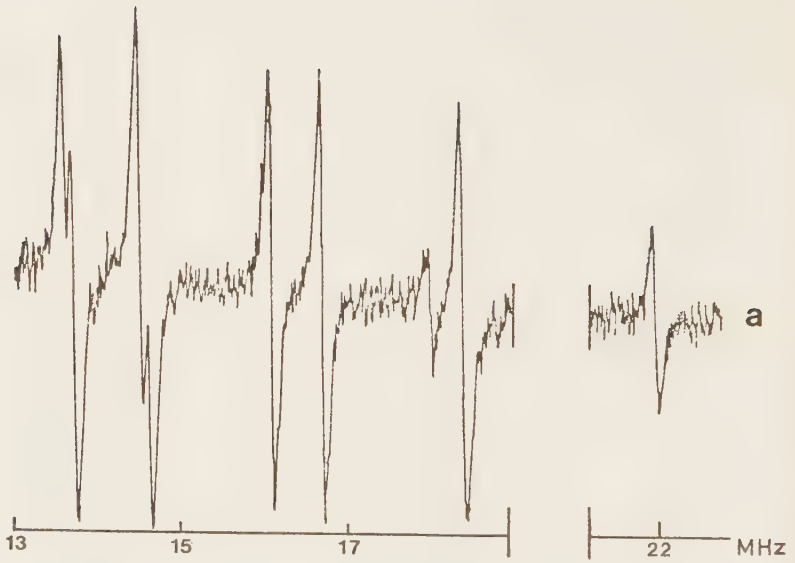
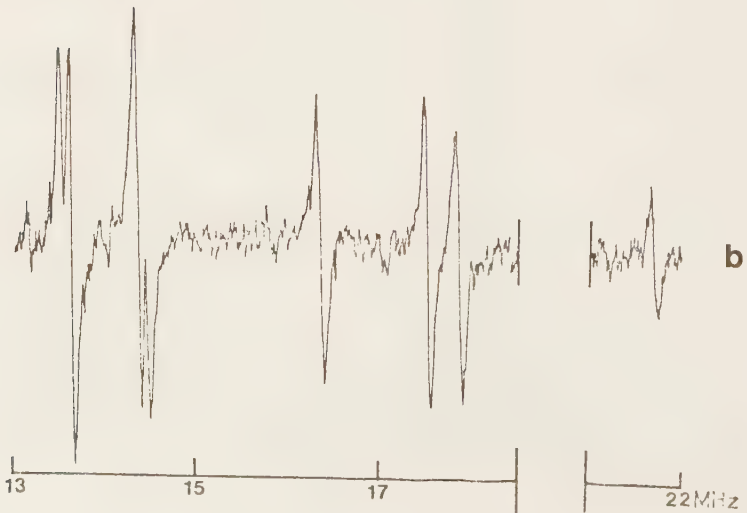


Abb.17 Protonen-ENDOR-Spektren von 9-PA-1.8-d<sub>2</sub><sup>⊖</sup> (a) und 9-PA-3.6-d<sub>2</sub><sup>⊖</sup> (b).



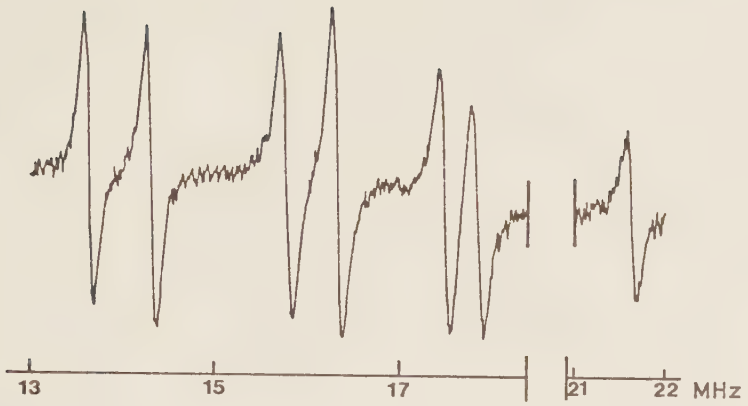


Abb.18 Protonen-ENDOR-Spektrum des 9-PA-d<sub>3</sub><sup>⊖</sup>.

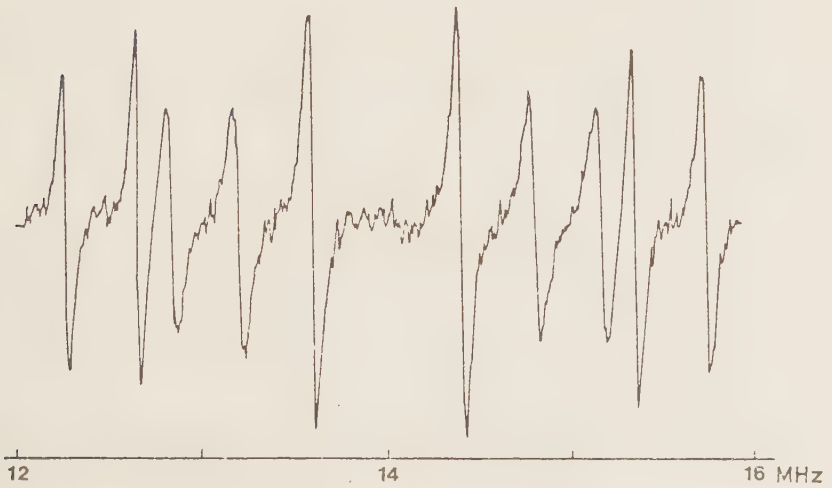
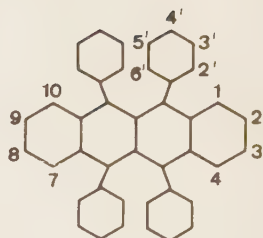


Abb.19 Protonen-ENDOR-Spektrum des TPN<sup>⊖</sup>.

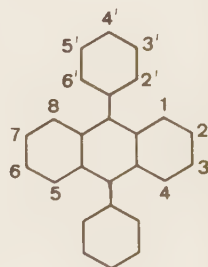
## RUBREN

| Position | HFS-Kopplungskonstanten [MHz] |        |
|----------|-------------------------------|--------|
|          | Anion                         | Kation |
| 1,4,7,10 | -3.79                         | -3.90  |
| 2,3,8,9  | -2.99                         | -2.31  |
| 2',6'    | -0.560                        | -1.00  |
| 3',5'    | +0.635                        | +1.00  |
| 4'       | -0.560                        | -1.00  |



## DPA

| Position | HFS-Kopplungskonstanten [MHz] |        |
|----------|-------------------------------|--------|
|          | Anion                         | Kation |
| 1,4,5,8  | -7.29                         | -7.49  |
| 2,3,6,7  | -4.08                         | -3.53  |
| 2',6'    | -0.86                         | -1.235 |
| 3',5'    | +0.65                         | +1.235 |
| 4'       | -0.65                         | -1.235 |



## 9PA

| Position | HFS-Kopplungskonstanten [MHz] |        |
|----------|-------------------------------|--------|
|          | Anion                         | Kation |
| 1,8      | -7.10                         | -8.02* |
| 2,7      | -4.74                         | -3.12* |
| 3,6      | -3.62                         | -4.10* |
| 4,5      | -7.88                         | -7.52* |
| 10       | -15.46                        | -18.35 |
| 2',6'    | -0.95                         | -1.365 |
| 3',5'    | +0.74                         | +1.365 |
| 4'       | -0.74                         | -1.365 |

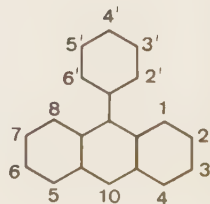


Tabelle 2 HFS-Kopplungskonstanten der Radikationen von Rubren, DPA und 9PA.

#### 4.2.4. Schlußfolgerungen

Die spektroskopischen Untersuchungen an den dargestellten deuterierten Verbindungen demonstrieren in überzeugender Weise die Leistungsfähigkeit der angewandten Methoden sowohl in Bezug auf die Strukturuntersuchungen als auch auf die Überprüfbarkeit von theoretischen Voraussagen. Am Beispiel des Diphenylanthracens wurden alle zur Verfügung stehenden Methoden angewandt.

Durch die kombinierte Auswertung der Massen- und Protonenresonanz-Spektren konnten der Deuterierungsgrad bestimmt und die Positionen der Deuteronen innerhalb der Moleküle nachgewiesen werden.

Aus den  $^1\text{H}$ -NMR-Daten wurde ferner der Verdrillungswinkel der Phenylsubstituenten berechnet.

Die Analyse der rauschentkoppelten und protonengekoppelten  $^{13}\text{C}$ -Spektren sowie die Anwendung der  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  Off-Resonance-Technik ermöglichten eine zweifelsfreie Zuordnung der C-Signale, woraus Schlüsse auf die Elektronendichteverteilung im Grundkörper gezogen werden konnten.

Aus den ENDOR-Spektren konnten direkt die Beträge der HFS-Kopplungskonstanten entnommen werden, mit denen die EPR-Spektren simuliert und durch Vergleich mit den experimentellen Spektren eindeutig interpretiert werden konnten.

Aufgrund von TRIPLE-RESONANZ-Experimenten wurden die Vorzeichen bestimmt; die Vorzeichen sowie die Beträge der HFS-Konstanten stimmen größenordnungsmäßig mit den nach dem Phenylhyperkonjugationsmodell erwarteten Werten überein. Nach diesem Modell fließt bei stark verdrillten Phenylsubstituenten Spindichte aus dem  $\pi$ -System des Grundkörpers in das  $\sigma$ -System des Phenylringes, da zwischen der  $\text{C}2\text{p}_z$ -Atombahn des Grundkörpers an der Torsionsstelle und den  $\text{C}2\text{p}_x$ ,  $\text{C}2\text{p}_y$ - und  $\text{C}2\text{s}$ -Atombahnen des Substituenten nichtverschwindende Überlappungsintegrale auftreten. Nach dem INDO-Verfahren durchgeführte Rechnungen stehen in Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen.

### 5.1. Messungen

Die Massenspektren wurden mit einem CH5-DF der Firma VARIAN-MAT aufgenommen. Die Ionisierung erfolgte mittels einer Elektronenstoßionisationsquelle von 70 eV (bzw. 16,25-30 eV bei verminderter Elektronenenergie) und einem Emissionsstrom von 300  $\mu$ A. Auflösungsvermögen: 5000 (10% Tal).

Die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren wurden mit einem VARIAN XL 100 mit TMS als innerem Standard aufgenommen. Die Proben wurden sorgfältig entgast.

Die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren wurden mit einem VARIAN CFT 20 in  $\text{CDCl}_3$  als Lösungsmittel in 10 mm-Röhrchen aufgenommen. Die D-Resonanz des Lösungsmittels diente als Locksignal und wurde mit Hilfe der Beziehung  $\delta_{\text{TMS}} = \delta_{\text{CDCl}_3} + 76,95 \text{ ppm}$  auf die TMS-Skala umgerechnet.

Die ENDOR-Spektren wurden mit einem kommerziellen AEG 20 XT EPR-Spektrometer mit ENDOR-Zusatz bzw. einem VARIAN EPR-Spektrometer welches für ENDOR- und TRIPLE-RESONANZ-Experimente im Institut für Molekülphysik der Freien Universität Berlin erweitert wurde <sup>40</sup> aufgenommen.

Die Elementaranalysen wurden im Mikrolabor des Instituts für Organische Chemie der Freien Universität Berlin ausgeführt.

Die angegebenen Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

Für die Ausführung der Elementaranalysen danke ich G.Witzmann, für die Aufnahme der ENDOR-Spektren Dr.R.Biehl, K.Hinrichs und W.Lubitz, für die Aufnahme der NMR-Spektren M.Brauer, G.Dreke und Dr.K.Roth, für die Aufnahme der Massenspektren B.Donnors, M.Franke und Dr.G.Holzmann, alle Freie Universität Berlin.

Mein besonderer Dank für die Diskussion der Spektren gilt K.Hinrichs, W.Lubitz und Dr.K.Roth.

## 5.2. Darstellung der Substanzen

### 5.2.1. Rubrene

Benzophenon-d<sub>10</sub><sup>41</sup> : Unter Rühren und Kühlen (10-15°C) wurden 5 ml eines Gemisches von 30 ml (ca. 0.33 Mol) Benzol-d<sub>6</sub> und 20 ml. absol. Tetrachlorkohlenstoff einer Mischung von 75 ml (ca. 0.75 Mol) absol. Tetrachlorkohlenstoff und 20 g wasserfreiem Aluminiumchlorid in einem 250 ml-Dreihalskolben zugefügt. Nach Einsetzen der Reaktion wurde der Rest so zugetropft, daß die Temperatur 10°C nicht überstieg. Anschließend wurde noch 3 Stdn. gerührt und über Nacht stehengelassen. Nach Hydrolyse mit 50 ml D<sub>2</sub>O und Entfernen des Lösungsmittels wurde der Rückstand mit Benzol extrahiert, mit MgSO<sub>4</sub> getrocknet und nach Abdestillieren des Benzols das entstandene Benzophenon-d<sub>10</sub> i.Vak. destilliert. Kp<sub>11</sub>: 163°C; Fp: 47°C; Ausb.: 24.6 g (79% d.Th.).

Anilin-N.N.2.4.6-d<sub>5</sub><sup>14</sup> : 130g ( 1Mol) Anilinhydrochlorid wurden in 50 ml D<sub>2</sub>O gelöst und 24 h am Rückfluß bei 110-120°C erhitzt. Das D<sub>2</sub>O wurde i.Vak. abgezogen und frisches D<sub>2</sub>O ( 30 ml) zugegeben bis alles gelöst war. Es wurde wiederum 24 h unter Rückfluß erhitzt, danach wurde das D<sub>2</sub>O erneut abdestilliert. Diese Operation wurde noch viermal wiederholt. Das Hydrochlorid wurde schließlich mit einer 10%igen Lösung von K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in D<sub>2</sub>O behandelt, wobei Anilin freigesetzt wird; es wurde durch Ausschütteln mit Äther abgetrennt und im Wasserstrahlvakuum destilliert. Kp<sub>16</sub> 77°C

α-Chlor-β-phenyl-propionitril-2.4.6-d<sub>3</sub><sup>15</sup> : In 300 ml einer Lösung von HCl-Gas in D<sub>2</sub>O der Dichte 1.19 wurden 61 g (0.6 Mol) Anilin-N.N.2.4.6-d<sub>5</sub> gelöst und nach dem Abkühlen auf 0°C mit 42 g (0.6 Mol) Natriumnitrit in D<sub>2</sub>O versetzt, wobei die Temperatur unterhalb von 5°C gehalten wurde. Bei dieser Temperatur wurde die Diazoniumsalz-Lösung einer Mischung von 31.8 g (0.6 Mol) frisch destilliertem Acrylnitril, 300 ml Aceton und 165 g Natriumacetat zugefügt. Anschließend wurden 25 g Kupfer-(II)-chlorid in D<sub>2</sub>O gelöst langsam zugetropft; es wurde dann 3 h bei 10°C und eine weitere Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Nach Ausäthern wurde der Ätherextrakt mit wäßriger Natriumhydrogencarbonatlösung und mit Wasser gewaschen, über Calciumchlorid getrocknet, der Äther abgezogen

und der Rückstand i.Vak. destilliert.  $Kp_{15}$ : 135-138°C; Ausb.: 43g (43% d.Th.)

Zimtsäure-2.4.6-d<sub>3</sub> : 40.5 g (0.24 Mol) des vorstehenden Nitrils wurden mit 100 ml einer 25%igen Lösung von KOH in D<sub>2</sub>O und 50 ml Äthanol bis zur Beendigung der Ammoniakentwicklung unter Rückfluß erhitzt (ca. 4 h). Die nach Ansäuern ausfallende Säure wurde aus Äthanol/Wasser umkristallisiert. Fp: 135°C; Ausb.: 23g (63% d.Th.)

$\alpha$ - $\beta$ -Dibromzimtsäure-2.4.6-d<sub>3</sub><sup>42</sup> : Unter Rühren wurden zu 20 g (0.13 Mol) Zimtsäure-d<sub>3</sub> in 150 ml Tetrachlorkohlenstoff, 21 g (0.13 Mol) Brom in 10 ml Tetrachlorkohlenstoff innerhalb 1 h zugetropft. Es wurde 30 min unter Rückfluß erhitzt, abgekühlt und der Rückstand abgesaugt, mit Tetrachlorkohlenstoff gewaschen und aus Chloroform umkristallisiert. Fp: 206-207°C (Zersetzung); Ausb.: 37.5g (92% d.Th.)

$\omega$ -Bromstyrol-2.4.5-d<sub>3</sub><sup>43</sup> : Bei 100°C wurden 31.1 g (0.1 Mol) des vorstehenden Dibromids mit 15 g Natriumcarbonat in 150 ml D<sub>2</sub>O 1 h erhitzt. Dann wurde der Äther extrahiert, mit Natriumsulfat getrocknet und das Produkt nach Entfernen des Äthers i.Vak. destilliert.  $Kp_{15}$ : 103°C; Ausb.: 12g (70% d.Th.)

1.1-Bis-(pentadeutero-phenyl)-3-phenyl-2-propin-(1)-ol und 1.1-Bis-(pentadeutero-phenyl)-3-(2'.4'.6'-trideutero-phenyl)-2-propin-(1)-ol<sup>44</sup> : 0.14 Mol Phenyllithium<sup>45</sup> in 150 ml Äther wurden unter Stickstoff einer Lösung von 12 g (0.07 Mol)  $\omega$ -Bromstyrol bzw.  $\omega$ -Bromstyrol-2.4.6-d<sub>3</sub> in 50 ml absol. Äther zugetropft. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurden 12.7 g (0.07 Mol) Benzophenon-d<sub>10</sub> in 50 ml absol. Äther zugetropft. Nach 1 stündigem Stehenlassen wurden 50 ml D<sub>2</sub>O zugegeben. Nach einer weiteren Stunde wurde die Äther-Phase abgetrennt und der Äther nach Trocknen über Natriumsulfat abgezogen und der Rückstand aus Benzol/Ligroin umkristallisiert.

Carbinol-d<sub>10</sub>: Fp: 81°C ; Ausb.: 15,9g (80% d.Th.)

Carbinol-d<sub>13</sub>: Fp: 79°C; Ausb.: 16.3g (83% d.Th.)

5.6.11.12-Tetraphenyl-naphthacen-d<sub>18</sub> und -d<sub>24</sub><sup>44</sup> : Jeweils 12 g (ca. 0.04 Mol) der entsprechenden vorstehenden Carbinole wurden in kleinen Portionen bei -10°C zu 10 g frisch destilliertem Thionylchlorid hinzugegeben. Das überschüssige Thionylchlorid wurde nach 1 h i.Vak. abgezogen und der Rück-

stand nach Zugabe von 0.2 ml Chinolin i.Vak. 2 h auf 120°C und eine weitere Stunde auf 130°C erhitzt. Nach Abkühlen wurde mehrmals mit Äther und Aceton extrahiert, der Rückstand aus Benzol/Ligroin (1:2) umkristallisiert und mehrmals i.Vak. bis zur Schemlzpunktskonstanz sublimiert.

Rubren-d<sub>18</sub>: Fp: 334°C; Ausb.: 2.1g (30% d.Th.) Deut.Grad: 99,4%

Rubren-d<sub>24</sub>: Fp: 332°C; Ausb.: 2.3g (33% d.Th.) Deut.Grad: 99,6%

### 5.2.2. Diphenylanthracene

1-Brombenzol-4-d: Zu 24 g Magnesium (1.0 Mol) in 250 ml Äther wurden bei Raumtemperatur 234 g (1.0 Mol) 1.4-Dibrombenzol in 100 ml Äther so zugetropft, daß die Reaktionsmischung ständig siedete. Nach Ende der Reaktion wurde mit einem Gemisch von 30 ml D<sub>2</sub>O und 10 ml D<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> hydrolysiert. Die Ätherphase wurde abgetrennt, neutral gewaschen und getrocknet. Nach Abdestillieren des Äthers wurde der Rückstand fraktioniert destilliert. Kp: 156-157°C; Ausb.: 130g (0.83% d.Th.)

1-Brombenzol-2.4.6-d<sub>3</sub><sup>46</sup>: Anilin-N.N.2.4.6-d<sub>5</sub>-hydrobromid-d wurde nach Best und Wilson<sup>14</sup> hergestellt, in dem Anilinhydrobromid fünfmal mit D<sub>2</sub>O behandelt wurde. Das dabei anfallende H<sub>2</sub>O-haltige D<sub>2</sub>O wurde gesammelt, destilliert und später als Lösungsmittel bei der Diazotierung verwendet. 90 g (0.5 Mol) des deuterierten Anilinhydrobromids wurden in einer Mischung von 100 ml 63%iger HBr und 50 ml D<sub>2</sub>O gelöst. 34.5 g (0.5 Mol) Natriumnitrit in 200 ml D<sub>2</sub>O wurden so zugetropft, daß die Temperatur nicht über 5°C stieg. Die Reaktionsmischung wurde in eine Lösung von Kupfer-(I)-bromid in 63%iger HBr in der Kälte eingetragen. Es wurde erhitzt und das entstandene Brombenzol mit Wasserdampf abdestilliert. Das Destillat wurde ausgeäthert, die Ätherphase abgetrennt, mit Natronlauge und Wasser gewaschen, getrocknet, der Äther abdestilliert und der Rückstand fraktioniert destilliert. Kp: 155-156°C; Ausb.: 37.5g (50% d.Th.)

9.10-Dihydro-9.10-Dihydroxy-9.10-diphenyl-anthracene<sup>47</sup>: Die verschieden deuterierten Dicarbinole wurden auf folgende Weise hergestellt: Zu 1.5 g Lithium (ca. 0.22 Mol) in 50 ml Äther wurden 15 g (ca. 0.1 Mol) Brombenzol in 50 ml Äther zugetropft. Zu dieser Phenyllithiumlösung wurden insgesamt

9 g (0.043 Mol) Anthrachinon im Verlauf von 30 min portionsweise zugegeben. Es entstand eine orangefarbene, dicke Mischung, die 30 min am Rückfluß erhitzt und dann mit 30 ml  $D_2O$  hydrolysiert wurde. Der Äther wurde abgezogen, der Niederschlag abgesaugt, getrocknet und mit Essigester extrahiert. Nach Abdestillieren des Essigesters wurde aus Toluol umkristallisiert.

Dicarbinol- $d_2$  Fp:  $181^{\circ}C$  Ausbeute: 12,5 g (76% d.Th.)

Dicarbinol- $d_6$  Fp:  $182^{\circ}C$  Ausbeute: 12,1 g (73% d.Th.)

Dicarbinol- $d_{10}$  Fp:  $185^{\circ}C$  Ausbeute: 13,2 g (78% d.Th.)

9.10-Diphenylantracene: Jeweils 6 g (ca. 160 mMol) der Dicarbinole wurden in der Siedehitze in 100 ml Eisessig gelöst, mit 10 ml 67%iger HJ versetzt und 1 min gekocht, wobei ein farbloser Niederschlag ausfiel. Nach Abkühlen wurde abgesaugt, mit eiskaltem Äthanol gewaschen und aus Ligroin/Chloroform (3:1) umkristallisiert.

DPA- $d_2$  Fp:  $248^{\circ}C$  Ausbeute: 4,7g (88% d.Th.) Deut.Grad:96,5%

DPA- $d_6$  Fp:  $250^{\circ}C$  Ausbeute: 4,9g (94% d.Th.) Deut.Grad:99,1%

DPA- $d_{10}$  Fp:  $249^{\circ}C$  Ausbeute: 5,2g (94% d.Th.) Deut.Grad:99,3%

Für die Spektroskopie wurden alle DPAs mehrmals bei  $200^{\circ}C$  i.Vak. sublimiert.

### 5.2.3. 9-Phenylantracene

9-(2.'4.'6'-trideuterophenyl)-anthracen: 2 g (10 mMol) Anthron wurden portionsweise in eine ätherische Lösung von Phenyllithium eingetagen, die aus 3.2 g Brombenzol- $d_3$  (20 mMol) und 0.3 g Lithium (43 mMol) in 50 ml Äther vorbereitet war. Der Reaktionsmischung wurden 100 ml Toluol zugefügt und dann 2 h am Rückfluß gekocht. Nach der Hydrolyse mit  $H_2O$  wurde eine Wasserdampfdestillation durchgeführt, um entstandenes Biphenyl zu entfernen. Der Rückstand wurde durch Säulenchromatographie ( $SiO_2$ /Toluol) gereinigt. Fp:  $152^{\circ}C$ ; Ausbeute 1.8g (71% d.Th.); Deuterierungsgrad: 98,2%.

1.8-Dibromanthrachinon<sup>20</sup>: 5.5 g 1.8-Anthrachinondisulfonsäure (15 mMol), die durch Sulfonierung von Anthrachinon hergestellt wurde, wurden mit 10 g (62,5 mMol) Brom und 50 ml Wasser im Bombenrohr für 30 h auf  $240^{\circ}C$  erhitzt. Die Rohausbeute betrug 4.9 g. Nach Umkristallisieren aus Chloro-

form:Äthanol (1:1) wurden schöne gelbe Nadeln erhalten.

Fp: 230°C; Ausbeute 4.0g (73% d.Th.)

1.8-Dibromanthron: 3.7 g (10 mMol) 1.8-Dibromanthrachinon wurden in 150 ml konz. Schwefelsäure in der Hitze gelöst. Zu der tief orangefarbenen Lösung wurden nach Abkühlen auf Raumtemperatur insgesamt 0.6 g (22 mMol) Aluminium-Pulver innerhalb einer halben Stunde zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde gut gerührt, die Temperatur bei 25°C gehalten. Nach 1 h war die Mischung schwarz, nach weiten 2 h wechselte die Farbe über grün nach hellgelb. Zur Aufarbeitung wurde auf 1 l Eis gegossen, der Niederschlag abgesaugt und getrocknet, in Chloroform gelöst, mit Aktivkohle versetzt und heiß filtriert. Die Rohausbeute betrug 2.4 g. Nach Reinigung durch Säulenchromatographie (SiO<sub>2</sub>/Benzol) wurden hellgelbe, feine Nadeln erhalten. Fp: 203°C; Ausbeute: 1.9g (54% d.Th.);Analyse: C ber. 47.90%, gef. 47.91%; H ber. 2.01%, gef. 2.36%; Br ber. 45.53%, gef. 44.97%.

1.8-Dibrom-9-phenyl-anthracen: Zu einer Lösung von Phenylmagnesiumbromid (aus 1.8g Brombenzol und 0.27g Magnesium) in 50 ml Äther und 50 ml Benzol wurden 1.8g (5 mMol) 1.8-Dibromanthron portionsweise in fester Form zugegeben. Es wurde 1 h bei Raumtemperatur und eine weitere Stunde bei 80°C gerührt. Die grünlich fluoreszierende Lösung wurde mit einem Gemisch von 10 ml D<sub>2</sub>O und 1 ml D<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> hydrolysiert. Die organische Phase wurde abgetrennt, eingeengt und über eine Säure (SiO<sub>2</sub>/CHCl<sub>3</sub>) gereinigt. Fp: 177°C; Ausbeute: 0.8g (50% d.Th.); Analyse: C ber. 58.29%, gef. 58.14%; H ber. 2.93%, gef. 3.24%; Br Ber. 38.78%, gef. 38.61%.

9-Phenyl-anthracen-1.8-d<sub>2</sub>: 100 ml THF und 10 ml Benzol wurden mit 1 g LiAlD<sub>4</sub> 1 h bei 60°C gerührt, dann wurden 500 mg (ca. 1.2 mMol) 1.8-Dibrom-9-phenylanthracen zugegeben. Nach 2, 6 und 12 h wurden jeweils 0.5g LiAlD<sub>4</sub> zugefügt. Mit D<sub>2</sub>O wurde dann das überschüssige LiAlD<sub>4</sub> hydrolysiert. Die Reinigung erfolgte durch Säulenchromatographie (SiO<sub>2</sub>/CHCl<sub>3</sub>). Fp: 154°C; Ausbeute: 280mg (92% d.Th.); Deuterierungsgrad: 86,5%.

2.7-Diamino-anthrachinon<sup>19</sup> : Aus Anthrachinon wurde durch Sulfonierung mit Oleum das Di-Natriumsalz der 2.7-Anthra-chinondisulfonsäure gewonnen. 41.2g (0.1 Mol) dieses Salzes wurde mit 250 g 25%iger wässriger  $\text{NH}_3$ -Lösung und 78g Kupfer-(II)-Sulfat 24 h bei 200°C im Autoklaven erhitzt. Das entstandene Produkt wurde getrocknet und mit Äthanol extrahiert. Nach Abdestillieren des Alkohols verblieben 21 g hellbraunes, amorphes Pulver, welches 330°C sublimierte. Ausbeute: 88% d.Th.

2.7-Dibromanthrachinon<sup>20</sup> : 12 g (0.05 Mol) 2.7-Diamino-anthrachinon wurden in 50 ml konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gelöst und unter Rühren und Kühlen mit 6.9 g (0.1 Mol) festem Natriumnitrit versetzt. Nach einer Stunde Rühren bei 0°C wurde langsam Eis zugegeben, insgesamt ca. 100 g. Die Mischung wurde 1 h stehen-gelassen und dann zu einer freisch bereiteten Lösung von Kupfer-(I)-bromid in 50%iger HBr gegeben. Im siedenden Wasserbad wurde anschließend solange erhitzt, bis keine Gasentwick-lung mehr zu beobachten war. Nach dem Abkühlen wurde der aus-gefallene Niederschlag abgesaugt, gewaschen, getrocknet und aus Chloroform/Ligroin (2:1) umkristallisiert. Fp: 245°C (subl.); Ausbeute: 10.3g (57% d.Th.).

3.6-Dibromanthron: Auf die gleiche Weise wie das 1.8-Dibrom-anthrachinon wurde das 2.7-Derivat mit Al-Pulver in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zum Anthron reduziert. Die Reinigung erfolgte durch Säulenchromatographie ( $\text{SiO}_2$ /Benzol). Wie NMR-Shift-Messungen zeigten, handelte es sich bei dem isolierten Produkt um das 3.6-Dibromanthron. Fp: 212°C; Ausbeute: 71% d.Th.; Analyse: C ber. 47.90%, gef. 47.44%; H ber. 2.01%, gef. 2.18%; Br ber. 45.53%, gef. 44.96%.

3.6-Dibrom-9-phenyl-anthracen: Aus dem 3.6-Dibromanthron durch Umsetzung mit Phenylmagnesiumbromid auf die gleiche Weise wie das 1.8-Isomere. Fp: 173°C; Ausbeute: 63% d.Th.; Analyse: C ber. 58.29%, gef. 58.03%; H ber. 2.93%, gef. 3.15%; Br ber. 38.78%, gef. 38.75%.

9-Phenyl-anthracen-3.6-d<sub>2</sub>: Darstellung wie das 1.8-Isomere. Fp: 156°C; Ausbeute: 95% d.Th.; Deuterierungsgrad: 94.0%.

#### 5.2.4. Tetraphenylnaphthalin

Aus Chlorbenzol und einer 50%igen Natrium-Dispersion in Paraffin (Teilchendurchmesser  $\approx 10\mu$ ) wurde in Benzol eine Lösung von Phenylnatrium hergestellt<sup>48</sup>. Unter Stickstoff wurden 2g ( 44 mMol Na) der Natrium-Dispersion und 2.3g ( 22mMol) Chlorbenzol in 30 ml Benzol gerührt. Das Einsetzen der Reaktion machte sich durch Wärmeentwicklung und eine Schwarzfärbung der Mischung bemerkbar. Nach dem Abkühlen wurden 2.0 g (6.5 mMol) 5.8-Diphenyl-naphthochinon-(1.4) in Benzol gelöst zugegeben; danach wurde 1 h unter Rückfluß erhitzt und anschließend vorsichtig mit Wasser hydrolysiert. Die Reaktionsmischung wurde mit Benzol und Äther extrahiert, die Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand in Eisessig gelöst. In der Siedehitze wurden 2 ml 67%ige HJ zugegeben und 1 min gekocht. Entstandenes Jod wurde mit wässriger Natriumbisulfit-Lösung reduziert, die Lösung mit Benzol extrahiert und neutral gewaschen. Die organische Phase wurde eingeeengt und chromatographiert ( $\text{SiO}_2/\text{Toluol}$ ). Das Eluat enthielt neben dem Tetraphenyl-naphthalin noch das Paraffin aus der Natrium-Dispersion. Nach dem Abdestillieren des Toluols wurde dieses mit Petrol-äther in Lösung gebracht und das TPN abgesaugt. Fp  $267^\circ\text{C}$ , Ausbeute: 1.2 g(43% d.Th.).

#### 5.2.5. Weitere Synthesen

1.4.5.8-Tetraazaanthrachinon: 1.7 g (10 mMol) 2.3.5.6-Tetraaminobenzochinon(1.4)<sup>49</sup> wurden mit 50 ml einer 30%igen Glyoxal-Lösung in 100 ml Äthanol 6 h unter Rückfluß gekocht. Nach Abkühlen wurde abgesaugt, mit Äthanol gewaschen und aus Eisessig umkristallisiert.

Fp  $>360^\circ\text{C}$ , Ausbeute: 1.23 g (58% d.Th.)

Analyse: C ber. 56.61%, gef. 56.50%; H ber. 1.90%, gef. 2.27%; N ber. 26.41%, gef. 26.15%.

Umsetzungen von 1.8-Dichloranthron mit Phenyllithium: 1.8-Dichloranthron wurde mit unterschiedlichen Mengen von Phenyllithium umgesetzt, indem zu einer Phenyllithiumlösung das Anthron jeweils in fester Form zugegeben wurde.

a) Die Umsetzung bei  $0^{\circ}\text{C}$  in Äther im Molverhältnis 1:1 ergab das Carbinol 1.8-Dichlor-9.10-dihydro-9-hydroxy-9-phenyl-anthracen. Fp.  $248^{\circ}\text{C}$ , Ausbeute 61% d.Th.

b) Bei Raumtemperatur in Äther erfolgte bei einem Molverhältnis von 1:2 durch das überschüssige Phenyllithium eine Abspaltung von Wasser, so daß 1.8-Dichlor-9-phenyl-anthracen isoliert wurde. Fp.  $164^{\circ}\text{C}$ , Ausbeute 56% d.Th.

c) Bei einem Molverhältnis von 1:6 in einem Gemisch von Äther/Benzol wurde nach einstündigem Erhitzen unter Rückfluß und anschließender Hydrolyse mit  $\text{D}_2\text{O}$  ein 9-Phenyl-anthracen erhalten, welches nach dem Massenspektrum nur etwas mehr als ein Deuteriumatom pro Molekül enthielt. Fp.  $153^{\circ}\text{C}$ , Ausbeute 72% d.Th.

Umsetzung von 9-Phenyl-anthracen mit Butyllithium und  $\text{D}_2\text{O}$ :  
9-PA in benzolischer Lösung wurde mit der etwa 10fachen molaren Menge einer 15%igen Lösung von Butyllithium in Hexan 2 h unter Rückfluß gekocht. Die Lösung färbte sich dunkelrot, fast schwarz. Nach der Hydrolyse mit  $\text{D}_2\text{O}$  wurde ein 9-Phenyl-anthracen isoliert, welches nach dem Massenspektrum etwa 4 Deuteriumatome enthielt. Wie das NMR-Spektrum zeigte, ist die auf diese Weise erfolgte Deuterierung nicht positionsspezifisch; auf eine nähere Untersuchung wurde daher verzichtet.

## 6. ZUSAMMENFASSUNG

Im allgemeinen Teil dieser Arbeit wurde ein Überblick gegeben über die theoretische Behandlung von  $\pi$ -Elektronensystemen und die Schwierigkeiten, die sich mit zunehmender Molekülgröße dabei ergeben. Es wurde dargestellt, wie mit Hilfe der EPR-Spektroskopie theoretische Modelle experimentell überprüft werden können. Die Grenzen der Deutbarkeit linienreicher EPR-HFS-Spektren wurden aufgezeigt und es wurde beschrieben, wie man mit Hilfe spezifisch deuterierter Verbindungen und der ENDOR-Spektroskopie auf elegante und zuverlässige Weise komplizierte EPR-Spektren dennoch deuten kann.

Nach einer Übersicht über präparative Methoden, aromatische Verbindungen zu deuterieren, wurde im speziellen Teil die Synthese einiger deuterierter phenylsubstituierter Aromaten beschrieben. Von Rubren, Diphenylanthracen (DPA) und 9-Phenylanthracen (PA) wurden jeweils so viele spezifisch deuterierte Spezies dargestellt, wie zur vollständigen und eindeutigen Analyse der EPR-Spektren der Stammverbindungen notwendig waren.

Der Deuterierungsgrad der dargestellten Verbindungen wurde massenspektroskopisch bestimmt; die Auswertung von bei verminderter Elektronenenergie aufgenommenen Spektren erlaubte eine Angabe des Deuterierungsgrades mit einer Genauigkeit von 1 Promille.

Die Konstitution der deuterierten Verbindungen wurde NMR-spektroskopisch gesichert. Durch  $^1\text{H}$ -NMR-Messungen in Gegenwart von Shift-Reagenz wurde die Konstitution der als Zwischenprodukte hergestellten Dihalogenanthrone bestimmt; Die  $^{13}\text{C}$ - und  $^1\text{H}$ -Spektren der Diphenylanthracene ermöglichten eindeutige Aussagen über die Positionen der Deuteronen innerhalb der Moleküle; ferner konnte eine nur auf Analogien fußende Zuordnung der Signale des  $^{13}\text{C}$ -Spektrums von DPA revidiert werden.

Einige als Vorstufen synthetisierte, bisher literaturunbekannte Verbindungen wurden spektroskopisch und analytisch gesichert.

Für 1.4.5.8-Tetraphenylnaphthalin wurde eine neue, einfache Synthese beschrieben.

Durch die dargestellten deuterierten Verbindungen konnten mit Hilfe der ENDOR- und TRIPLE-RESONANZ-Methode die EPR-HFS-Spektren des Rubrens, Diphenyl- und 9-Phenyl-Anthracens erstmals vollständig und eindeutig interpretiert werden. Damit steht aufgrund dieser Arbeit genügend experimentelles Material zur Verfügung, um das Konzept der Phenylhyperkonjugation bei stark verdrehten  $\pi$ -Systemen als allgemein gültig anzusehen. Nach diesem Konzept ist eine  $\pi$ - $\sigma$ -Konjugationswechselwirkung zwischen dem Grundkörper und einem verdrehten Phenylsubstituenten die Ursache für die gegenüber planaren  $\pi$ -Systemen abweichende Spindichteverteilung in den Phenylsubstituenten.

7. LITERATURVERZEICHNIS

Die zitierte Literatur bezieht sich, soweit sie präparative Vorschriften betrifft, mit Ausnahme von 14) und 46), auf die entsprechenden Wasserstoffverbindungen.

- 1) L.O.WHEELER, A.J.BARD, J.Phys.Chem. 71, 4513 (1967)
- 2) L.O.WHEELER, Ph.D.Thesis, University of Texas (1967)
- 3) A.H.REDDOCH, J.Chem.Phys. 41, 444 (1964)
- 4) V.E.BRUNNER, F.DÖRR, Ber.Bunsenges.Phys.Chem. 68, 468  
(1964)
- 5) R.E.SIODA, W.S.KOSKI, J.Amer.chem.Soc. 87, 5573 (1965)
- 6) L.O.WHEELER, K.S.V.SANTHANAM, A.J.BARD, J.Phys.Chem.  
70, 404 (1966)
- 7) E.A.CHANDROSS, F.I.SONNTAG, J.Amer.chem.Soc. 86, 3179  
(1964)
- 8) P.MALACHESKY, L.S.MARCOUX, R.N.ADAMS, J.Chem.Phys. 70  
2064 (1966)
- 9) M.PLATO, K.MÖBIUS, Z.Naturf. 24a, 1083 (1969)
- 10) K.MÖBIUS, M.PLATO, ibid. 24a, 1078 (1969)
- 11) R.BIEHL, Dissertation, Freie Universität Berlin (1974)
- 12) R.J.HODGES, J.L.GARNETT, J.Phys.Chem. 73, 1525 (1969)
- 13) E.CLAR, Polycyclic Hydrocyrbons Vol I, 397  
Academic Press, Springer Verlag (1964)
- 14) A.P.BEST, CH.WILSON, J.chem.Soc. 1946, 239
- 15) W.H.BRUNNER, H.PERGER, Monatsh. 79, 194 (1948)
- 16) A.WANSCHIEDT, B.MOLDAVSKI, Ber. 64, 917 (1931)
- 17) H.C.BROWN, S.KRISHNAMURTHY, J.org.Chem. 34, 3918 (1969)
- 18) H.E.FIERZ-DAVID, Helv.Chim.Acta 10, 197 (1927)
- 19) Frdl. XI, 551
- 20) M.BATTEGAY, J.CLAUDIN, Bull.Soc.Chim.France [4] 29,  
1024 (1921)
- 21) E.BARNETT, M.A.MATTHEWS, J.chem.Soc. 123, 2549 (1923)
- 22) E.D.BERMANN, SH.BLUMBERG, P.BRACHA, SH.EPSTEIN,  
Tetrahedron 20, 195 (1964)
- 23) C.DUFRAISSE, Y.LEPAGE, Compt.rend. 258, 1507 (1964)
- 24) Y.LEPAGE, Bull.Soc.Chim.France 1963, 2019
- 25) C.WEIZMANN, J.chem.Soc. 1939, 391

- 26) Org.Synth.Coll. Vol II, 229
- 27) L.F.FIESER, Organic Experiments 2.Ed., 121  
Raytheon Education Company (1968)
- 28) R.STÖSSER, M.GRAF, H.KÖPPEL, J.prakt.Chem. 317, 591  
(1975)
- 29) K.ROTH, D.REWICKI, in Vorbereitung
- 30) H.GÜNTHER, H.SCHMICKLER, G.JIKELLI, J.Magn.Resonance 11,  
344 (1973)
- 31) R.BELL, C.L.CHAN, B.G.SAYER, Chem.Comm. 1972, 67
- 32) D.G.FARNUM in Adv.Phys.Organic Chemistry Vol 11, 123
- 33) J.B.PAWLICZEK, H.GÜNTHER, Tetrahedron 26, 1755 (1970)
- 34) C.W.HAIGH, R.B.MALLION, Org.Magn.Res. 4, 203 (1972)
- 35) A.ALMENNINGEN, O.BASTIANSEN, Kgl.Norske Videnskab.  
Selskabs. Skrifter 1958, 1. (C.A. 53, 11917 (1959))
- 36) R.BIEHL, K.-P.DINSE, K.MÖBIUS, M.PLATO, H.KURRECK,  
U.MENNENGA, Tetrahedron 29, 363 (1973)
- 37) R.BIEHL, K.HINRICHS, H.KURRECK, W.LUBITZ, U.MENNENGA,  
in Vorbereitung
- 38) B.M.P.HENDRIKS, Ph.D.Thesis, University of Nijmegen (1973)
- 39) R.BIEHL, M.PLATO, K.MÖBIUS, H.-P.DINSE, XVII. Congress  
Ampere 1973, 423. North-Holland Publishing Co.
- 40) K.-P.DINSE, K.MÖBIUS, R.BIEHL, Z.Naturf. 28a, 1069 (1973)
- 41) Org.Synth.Coll.Vol I, 95
- 42) ibid. Coll.Col IV, 961
- 43) J.V.NEF, Ann. 308, 267 (1899)
- 44) G.WITTIG, D.WALDI, J.prakt.Chem. 160, 242 (1942)
- 45) G.WITTIG, Angew.Chem. 53, 243 (1940)
- 46) R.I.AKAWIE, J.M.SCARBOROUGH, J.G.BURR, J.org.Chem. 24,  
946 (1959)
- 47) A.WILLEMART, Bull.Soc.Chim.France 9, 83 (1942)
- 48) J.F.NOBIS, L.F.MOORMEIER, Ind.Eng.Chem. 46, 539 (1954)
- 49) K.WALLENFELS, W.DRABER, Ann. 667, 55 (1963)

## Lebenslauf

- |            |                                                                                                                                            |
|------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 15.10.1941 | Geburt als Sohn des Studienrats Johann Mennenga und seiner Ehefrau Helene, geb. Tams, in Hamburg-Altona.                                   |
| 1948-52    | Volksschule in Rendsburg/Holstein                                                                                                          |
| 1952-59    | Gymnasium in Rendsburg                                                                                                                     |
| 1959-61    | Gymnasium in Bonn                                                                                                                          |
| 1961       | Reifeprüfung<br>Immatrikulation an der Universität Göttingen mit Hauptfach Chemie                                                          |
| 1963       | Fortsetzung des Studiums an der Freien Universität Berlin                                                                                  |
| 1965       | Diplomvorprüfung                                                                                                                           |
| 1969       | Diplomhauptprüfung, anschließend Diplomarbeit "Über die Synthese deuterierter Tetracyclone" unter der Anleitung von Herrn Prof.Dr.W.Broser |
| 1970       | Beginn der Arbeit an der vorliegenden Dissertation in der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Dr.H.Kurreck                                       |

### Bisherige Tätigkeiten

- |         |                                                                                   |
|---------|-----------------------------------------------------------------------------------|
| 1969/70 | Teilzeitassistent im Chemiepraktikum für Mediziner                                |
| 1971    | Wissenschaftlicher Assistent im organisch-chemischen Grundpraktikum für Chemiker. |



Diese Arbeit wurde unter der Leitung von Herrn Prof.Dr.H.Kurreck im Institut für Organische Chemie der Freien Universität Berlin angefertigt.

Herrn Prof.Dr.H.Kurreck danke ich für die Anregung zu dieser Arbeit und sein ständiges Interesse an ihrem Fortgang sowie für viele wertvolle Ratschläge und die mir großzügig zur Verfügung gestellten Mittel.

Ferner danke ich allen Kollegen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.





